



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ  
ΠΕΡΛΙΤΗ ΜΕ ΝΑΝΟΤΙΤΑΝΙΑ ΓΙΑ ΤΗ  
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ  
ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΩΝ/ΝΟΣ ΔΗΜΗΤΡΑΚΟΠΟΥΛΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**

Α. ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2022**

## Πρόλογος – Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα “Επιφανειακή Τροποποίηση Σωματιδίων Περγλίτη με Νανοτιτανία για τη Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Υδατικών Οργανικών Ρύπων” εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2021-2022, υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας Τσετσέκου Αθηνάς. Κίνητρο για την διεκπεραίωση της διπλωματικής μου εργασίας αποτέλεσε η διερεύνηση μιας περιβαλλοντικά φιλικής μεθόδου για τη διάσπαση υδατικών οργανικών ρύπων μέσω της χρήσης του πολλά υποσχόμενου σύνθετου φωτοκαταλυτικού υλικού σωματιδίων περγλίτη – νανοσωματιδίων τιτανίας.

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες για την επιβλέπουσά μου, Καθηγήτρια της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών Ε.Μ.Π., Τσετσέκου Αθηνάς, αφ’ ενός για την ανάθεση ενός ενδιαφέροντος θέματος κι αφ’ ετέρου για την υποστήριξη, τη βοήθεια και την καθοδήγησή της.

Η υλοποίηση της διπλωματικής μου εργασίας δεν θα ήταν εφικτή χωρίς την βοήθεια της Δρ. Παπαγεωργίου Μιχαέλας. Βρέθηκε στο πλευρό μου καθ’ όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας στηρίζοντας της προσπάθεια μου μέσα από την επιστημονική της συγκρότηση και κατάρτιση. Την ευχαριστώ για τον χρόνο που μου αφιέρωσε, την καθοδήγηση, την πρακτική βοήθεια και τη συνεισφορά της μέσα από τις πολύτιμες και μεθοδολογικές της υποδείξεις κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Τι θερμές μου ευχαριστίες στους καθηγητές της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών Ε.Μ.Π., Άνθιμο Ξενίδη και Γεώργιο Αναστασάκη, που πλαisiώσαν την τριμελή επιτροπή μου και αφιέρωσαν χρόνο στη μελέτη και την εξέταση της εν λόγω διπλωματικής εργασίας.

Σε αυτήν την τελευταία στροφή των σπουδών μου, σε αυτόν τον υπέροχο κύκλο της ζωής μου που φτάνει στο τέλος του, θα ήθελα να ευχαριστήσω την παρέα μου ήταν μαζί μου από την αρχή μέχρι και το τέλος. Οι φίλοι μου πλαisiώσαν όλη τη φοιτητική μου πορεία, αποτέλεσαν στήριγμα και τη γέμισαν στιγμές οι οποίες θα μείνουν ως ευχάριστες αναμνήσεις για πάντα.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές μου, από το έτος μου, Δημήτρα Καλλιβωκά και Αντώνη Κυριακόπουλο με τους οποίους αναπτύξαμε μαζί αγάπη για το αντικείμενο των σπουδών μας και περάσαμε αμέτρητες όμορφες στιγμές εντός και εκτός σχολής.

Τέλος, δεν μπορώ να μην αναφερθώ στην συνεισφορά των γονιών μου, Αριστέας και Γιώργου, αλλά και της αδερφής μου, Βάλιας, για την απεριόριστη υποστήριξή τους, ηθική και υλική, σε κάθε στάδιο της ζωής μου. Η αγάπη τους, η εμπιστοσύνη τους, ο σεβασμός και η στήριξή τους σε κάθε μου επιλογή, ο δημιουργικός τρόπος που υπέμειναν το άγχος μου, έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στην ολοκλήρωση της προσπάθειάς μου και τους ευχαριστώ για αυτό μέσα από τα βάθη της καρδιάς μου.

## Περίληψη

Τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω της ραγδαίας αύξησης του πληθυσμού και της γρήγορης βιομηχανοποίησης μια σειρά από υδατικούς ρύπους όπως οργανικοί ρύποι, βαρέα μέταλλα και ανόργανες ουσίες παρατηρούνται σε επιφανειακά και υπόγεια υδάτινα σώματα, καθώς και σε απορροές αποβλήτων και πηγές πόσιμου νερού. Η φωτοκατάλυση ως μέθοδος καθαρισμού του νερού αποτελεί μία απλή διαδικασία πράσινης τεχνολογίας, η οποία μπορεί να διασπάσει οργανικούς και άλλους ρύπους στο νερό. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, βασικό αντικείμενο αποτελεί η παρασκευή του σύνθετου φωτοκαταλυτικού υλικού  $PE@TiO_2$  το οποίο έχει ως υπόστρωμα σωματίδια διογκωμένου περλίτη και είναι επικαλυμμένο από νανοσωματίδια νανοπιτανίας. Ο χαρακτηρισμός των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του υλικού που παρασκευάστηκε γίνεται με βάση την πρότυπη αντίδραση αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία περίσσειας βοροϋδριδίου του νατρίου.

Στα Κεφάλαια 1.1-1.4 παρουσιάζονται ορισμένα γενικά θεωρητικά στοιχεία που στοχεύουν στην κατανόηση του μηχανισμού ρύπανσης των υδάτων από φυσικά και ανθρωπογενή αίτια. Ακόμη αναλύονται τα κύρια χαρακτηριστικά των φαινολικών ενώσεων και συγκεκριμένα του πρότυπου ρύπου 4-νιτροφαινόλη που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του υλικού  $PE@TiO_2$ , καθώς επίσης και η επίδρασή τους στα φυσικά περιβάλλοντα και στον άνθρωπο.

Στο Κεφάλαιο 1.5 περιγράφεται εκτενώς η διαδικασία της φωτοκατάλυσης και συγκρίνεται με τον αντίστοιχο μηχανισμό της κατάλυσης. Επιπλέον, περιγράφεται η θετική επίδραση των δύο μηχανισμών και η εφαρμογή τους στον τομέα της πράσινης χημείας.

Στα Κεφάλαια 1.6-1.9 αναφέρονται τα κύρια χαρακτηριστικά και οι εφαρμογές των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την πειραματική διαδικασία σύνθεσης των φωτοκαταλυτών. Επίσης γίνεται λόγος για τα κύρια οικονομικά στοιχεία της παραγωγής των υλικών αυτών.

Τα Κεφάλαια 1.8-1.9 αποτελούν το τελευταίο μέρος της θεωρητικής ανάλυσης της εργασίας και αναλύονται οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των φωτοκαταλυτών. Συγκεκριμένα περιγράφεται αναλυτικά ο μηχανισμός των μεθόδων Φασματοφωτομετρίας Υπεριώδους-Ορατού και της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).

Τέλος, τα Κεφάλαια 2.1-2.4 αποτελούν το πειραματικό μέρος της Διπλωματικής Εργασίας. Συγκεκριμένα στο κεφάλαιο 2.1 περιγράφονται οι μέθοδοι παρασκευής των φωτοκαταλυτικών υλικών, στο 2.2 αναλύονται τα δεδομένα που προκύπτουν από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και τέλος στο κεφάλαιο 2.3 δίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα της δοκιμής φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των υλικών που παρασκευάστηκαν.

## Abstract

Over the last decades, due to sudden human population growth and rapid industrialization, a series of water pollutants such as organic pollutants, heavy metals and inorganic compounds have been detected in surface, ground, sewage and drinking water resources. Photocatalysis, as a water cleaning method, is a simple green technology which can separate organic and other pollutants from water. In the current thesis, the main subject deals with the manufacturing of the synthetic photocatalytic material PE@TiO<sub>2</sub> which includes a substrate of expanded perlite coated in nanoparticles of titanium dioxide. The characterization of the photocatalytic properties of the manufactured material is done based on the standard reaction of reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol in the presence of excess sodium borohydride.

In chapters 1.1-1.4, certain general theoretical principles aiming in the comprehension of the pollution mechanism of waters from natural and human causes are presented. The main characteristics of phenolic substances are also analyzed, specifically the standard pollutant 4-nitrophenol that was used for the characterization of the photocatalytic properties of the material PE@TiO<sub>2</sub> and its effect in the natural environment and humans as a species.

In chapter 1.5 the procedure of photocatalysis is described in detail and is compared to the corresponding mechanism of catalysis. Additionally, the chapter describes the positive effect of the two mechanisms and their application in the area of green chemistry.

In chapters 1.6-1.9 the main characteristics and applications of the materials used in the scientific procedure of photocatalysts synthesis are mentioned. It also discusses the basic financial data of the manufacturing of the aforementioned materials.

The chapters 1.8-1.9 constitute the last part of the theoretical analysis of this thesis and analyze the methods of photocatalysts' characterization. Specifically, the mechanism of UV-Vis Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM) is described in depth.

In conclusion, chapters 2.1-2.3 concern the experimental part of this Thesis. In more detail, in chapter 2.1 the manufacturing methods of photocatalytic materials are described, in chapter 2.2 the data that arise from Scanning Electron Microscopy are analyzed and finally in chapter 2.3 the results of the photocatalytic properties testing of the manufactured materials are given.

## Περιεχόμενα.

Πρόλογος – Ευχαριστίες .....	1
Περίληψη .....	2
Abstract .....	3
Κατάλογος Εικόνων .....	6
Κατάλογος Πινάκων.....	7
1.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	8
1.1.Ρύπανση των Υδάτων .....	8
1.2. Ποιότητα του Νερού .....	9
1.2.1. Φυσικές Παράμετροι .....	9
1.2.2. Χημικές Παράμετροι.....	10
1.2.2.1. Ολικά Διαλυμένα Στερεά (total dissolved solids) .....	10
1.2.2.2. Μέταλλα .....	10
1.2.2.3. Οργανικά Υλικά .....	11
Βιοαποικοδομήσιμα Οργανικά Υλικά.....	11
Μη-Βιοαποικοδομήσιμα Οργανικά Υλικά. ....	11
1.3. Φαινόλες.....	12
1.4. 4-Νιτροφαινόλη.....	13
1.5. Κατάλυση και Φωτοκατάλυση στην Πράσινη Χημεία .....	15
1.6. Περλίτης.....	21
1.7. Τιτανία .....	24
1.8. Ανθρακικός Άργυρος ( $Ag_2CO_3$ ) .....	27
1.9. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού .....	30
1.9.1. Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους–Ορατού (UV-Vis).....	30
1.9.2. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope) .....	36
2.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	42
2.1. Σύνθεση Υλικών .....	42
2.1.1. Σύνθεση Αμιγούς $TiO_2$ .....	42
2.1.2. Σύνθεση σωματιδίων περλίτη με επικάλυψη $TiO_2$ ( $PE@TiO_2$ ).....	43
2.1.3. Σύνθεση σωματιδίων περλίτη με επικάλυψη $Ag_2CO_3$ ( $PE5@Ag_2CO_3$ ).....	44

2.2. Χαρακτηρισμός Δομής των Υλικών με Χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)	45
2.2.1. Χαρακτηρισμός Δομής Υλικού PE4@TiO <sub>2</sub> με Χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)	45
2.2.2. Χαρακτηρισμός Δομής Υλικού PE5@TiO <sub>2</sub> με Χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)	46
2.2.3. Χαρακτηρισμός Δομής του Υλικού PE5@Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> με Χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)	47
2.3. Μελέτη Προσοφθητικής Ικανότητας Σωματιδίων Περλίτη.	48
2.3.1. Μελέτη Προσοφθητικής Ικανότητας Σωματιδίων Περλίτη PE4.	48
2.3.2. Μελέτη προσοφθητικής ικανότητας σωματιδίων περλίτη PE5.	49
2.4. Μελέτη Φωτοκαταλυτικής Δραστικότητας.	50
2.4.1. Μελέτη Φωτοκαταλυτικής Δραστικότητας του PE4@TiO <sub>2</sub> .	50
2.4.2. Μελέτη Φωτοκαταλυτικής Δραστικότητας του PE5@TiO <sub>2</sub>	54
2.4.3. Μελέτη Φωτοκαταλυτικής Δραστικότητας του PE5@Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	57
3. Ανακεφαλαίωση-Συμπεράσματα.	58
4. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.	59
Βιβλιογραφία	60

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.4. 1: Χημική δομή 4-νιτροφαινόλης, .....	13
Εικόνα 1.5. 1: οι 12 αρχές της πράσινης χημείας οι οποίες αναπτύχθηκαν από τον Paul Anastas και John Warner το 1998 [22]. .....	16
Εικόνα 1.5. 2: Διαδοχικά βήματα μίας ετερογενούς φωτοκατάλυσης στο $\text{TiO}_2$ [19]. .....	20
Εικόνα 1.6. 1: Περλίτης σε μορφή πετρώματος, .....	22
Εικόνα 1.8. 1: : Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των τριών φάσεων του $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ και του $\text{Ag}_2\text{O}$ [57]. .....	28
Εικόνα 1.8. 2: Σύγκριση διαφόρων φωτοκαταλυτών μέσω φωτοκαταλυτικής διάσπασης της φαινόλης [53]. .....	29
Εικόνα 1.8. 3: Σύγκριση της δραστηριότητας των φωτοκαταλυτών $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ και $\text{Ag}_2\text{O}$ ανάμεσα στον πρώτο και δεύτερο κύκλο φωτοκαταλυτικής αντίδρασης [53]. .....	29
Εικόνα 1.9. 1: Κατηγοριοποίηση των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων ανάλογα με το μήκος κύματος, .....	31
Εικόνα 1.9. 2: Χαρακτηριστική εκπομπή σε ταινίες μερικών ουσιών. ....	33
Εικόνα 1.9. 3: Ακτινοβολία διερχόμενη από μία κυψελίδα η οποία περιέχει κάποιο διάλυμα χημικής ουσίας. ....	34
Εικόνα 1.9. 4: Φάσμα απορρόφησης διαλελυμένης ουσίας σε διάλυμα που παρουσιάζει μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης $\lambda_{\text{max}}$ στα 450 nm. ....	36
Εικόνα 1.9. 5: Απεικόνιση της αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και των σημάτων που εκπέμπονται από αυτήν. ....	39
Εικόνα 1.9. 6: Διάγραμμα λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. ....	41
Εικόνα 2.1. 1: : Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας σύνθεσης του $\text{TiO}_2$ . ....	42
Εικόνα 2.1. 2: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας σύνθεσης του υλικού $\text{PE@TiO}_2$ . ....	43
Εικόνα 2.1. 3: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας σύνθεσης του υλικού $\text{PE@Ag}_2\text{CO}_3$ . ...	44
Εικόνα 2.2. 1: a,b,c:Εικόνες SEM του υλικού $\text{PE4@TiO}_2$ και d,e: στοιχειομετρική ανάλυση EDS στα σημεία που υποδεικνύονται στις εικόνες b και c αντίστοιχα. ....	46
Εικόνα 2.2. 2: a,b,c:Εικόνες SEM του υλικού $\text{PE5@TiO}_2$ και d,e,f: στοιχειομετρική ανάλυση EDS στα σημεία που υποδεικνύονται στις εικόνες SEM a,b και c αντίστοιχα. ....	47

Εικόνα 2.2. 3: a,b,c:Εικόνες SEM του υλικού PE5@Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και d,e,f: στοιχειομετρική ανάλυση EDS στα σημεία που υποδεικνύονται στις εικόνες SEM a,b και c αντίστοιχα. ....48

Εικόνα 2.3. 1: . a.: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία περλίτη (PE4) υπό έκθεση στο ηλιακό φως και b.: πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου .....49

Εικόνα 2.3. 2: a.: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία περλίτη (PE5) υπό έκθεση στο ηλιακό φως και b.: πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου .....50

Εικόνα 2.4. 1: a.: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία φωτοκαταλύτη PE4@TiO<sub>2</sub> υπό έκθεση στο ηλιακό φως και b.: πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου. ....51

Εικόνα 2.4. 2: a.: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία φωτοκαταλύτη PE4@TiO<sub>2</sub> υπό έκθεση στο ηλιακό φως και b.: πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου. ....52

Εικόνα 2.4. 3: a.: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία φωτοκαταλύτη PE4@TiO<sub>2</sub> υπό έκθεση σε λάμπα εκπομπής διπλού μήκους κύματος στα 365 και 405 nm και b.: πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου. ....53

Εικόνα 2.4. 4: a.: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία φωτοκαταλύτη PE4@TiO<sub>2</sub> συγκέντρωσης 1g/L υπό έκθεση στο ηλιακό φως και b.: πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου. ....54

Εικόνα 2.4. 5: a.: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία φωτοκαταλύτη PE4@TiO<sub>2</sub> συγκέντρωσης 4g/L υπό έκθεση στο ηλιακό φως και b.: πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου. ....54

Εικόνα 2.4. 6: a.: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία φωτοκαταλύτη PE5@TiO<sub>2</sub> υπό έκθεση στο ηλιακό φως και b.: πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου. ....55

Εικόνα 2.4. 7: a.: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία φωτοκαταλύτη PE5@TiO<sub>2</sub> συγκέντρωσης 1g/L υπό έκθεση στο ηλιακό φως και b.: πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου. ....56

Εικόνα 2.4. 8: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία φωτοκαταλύτη PE5@TiO<sub>2</sub> συγκέντρωσης 4g/L υπό έκθεση στο ηλιακό φως και b.: πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου. ....56

Εικόνα 2.4. 9: a.: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία φωτοκαταλύτη περλίτη-συμπλόκων αργύρου υπό έκθεση στο ηλιακό φως για ένα κύκλο και b.: δύο κύκλους διεργασίας. ....57

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.6. 1: Τυπική χημική σύσταση περλίτη [30]. ....22

Πίνακας 1.8. 1: Σημαντικά χαρακτηριστικά του ανθρακικού αργύρου [53]. ....28



## 1.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1.1.Ρύπανση των Υδάτων

Το νερό καλύπτει σχεδόν το 71% της επιφάνειας του πλανήτη, ο συνολικός όγκος του οποίου παραμένει σταθερός λόγω του λεγόμενου κύκλου του νερού ( ή υδρολογικού κύκλου). Αν και αυτό το ποσοστό φαίνεται μεγάλο, το 97,5% του νερού παγκοσμίως είναι αλμυρό και βρίσκεται σχεδόν εξ' ολοκλήρου στους ωκεανούς εκτός ενός μικρού ποσοστού αυτού που βρίσκεται σε αλμυρές λίμνες. Επομένως μόλις το 2.5% δεν είναι αλμυρό και από αυτό το ποσοστό μόνο το 1% μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον άνθρωπο καθώς το 75% είναι σε μορφή πάγου και δεν είναι προσβάσιμο ενώ το 24% βρίσκεται κάτω από την επιφάνεια της γης. Έτσι αν και ο υδρολογικός κύκλος καθιστά το νερό ανανεώσιμη πηγή έχει ιδιαίτερη σημασία να εξασφαλίζεται η ποιότητα αυτού καθώς και η προσβασιμότητα σε αυτό [1].

Οι παραπάνω αναλογίες αναμένονται να μεταβληθούν λόγω της κλιματικής αλλαγής και να επηρεαστούν τα οικοσυστήματα του φρέσκου νερού. Αν και πρόκειται για ένα φαινόμενο που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, το οποίο θα επηρεάσει διαφορετικά το κάθε οικοσύστημα, οι κύριες αλλαγές που αναμένεται να συμβούν είναι οι εξής:

- Αύξηση της θερμοκρασίας του νερού
- Μείωση του ρυθμού της ροής κατά τους καλοκαιρινούς μήνες
- Τροφοδοσία ποταμών από υπόγεια ύδατα τα οποία πιθανόν να ξεραίνονται τελείως το καλοκαίρι
- Αυξημένες πλημμύρες την χειμερινή περίοδο.

Είναι λογικό επομένως όλα τα ύδατα στην επιφάνεια της γης, και κυρίως οι λίμνες λόγω της μειωμένης τροφοδοσίας τους και της αυξημένης εξάτμισης, να είναι πιο ευάλωτα σε φαινόμενα όπως η μείωση του pH (οξίνιση των υδάτων) και ο ευτροφισμός. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η μείωση της διαλυτότητας των διαφόρων ουσιών στο νερό θα έχει ως αποτέλεσμα τα ύδατα να είναι πιο ευάλωτα σε κάθε μορφή μόλυνσης.

Ως ρύπανση των υδάτων ορίζεται η παρουσία οποιουδήποτε χημικού, φυσικού ή βιολογικού συστατικού (ή άλλων παραγόντων) το οποίο έχει αρνητικές επιπτώσεις σε ένα

δεδομένο υδατικό σύστημα και εμποδίζει κάποια ωφέλιμη χρήση. Ο βαθμός επιρροής του υδατικού συστήματος εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως ο τύπος του, η τοποθεσία του και η χρησιμότητά του. Έτσι το νερό ενός υδάτινου σώματος μπορεί να μην είναι κατάλληλο για κατανάλωση από τον άνθρωπο, λόγω της ρύπανσης που έχει υποστεί, αλλά μπορεί να είναι χρήσιμο για άλλες χρήσεις ως βιότοπος ή άρδευση.

Οι διάφοροι ρυπογόνοι παράγοντες επηρεάζουν τα υδάτινα σώματα κυρίως με τους παρακάτω τρόπους:

- Προσθήκη τοξικών ουσιών
- Προσθήκη αιωρούμενων στερεών
- Αποξυγόνωση
- Προσθήκη μη τοξικών αλάτων
- Αύξηση της θερμοκρασίας
- Προσθήκη παθογόνων ουσιών για τους ανθρώπους, τα ζώα και τα φυτά

Οι παραπάνω μηχανισμοί πολύ σπάνια λειτουργούν μεμονωμένα, καθώς συνήθως λαμβάνουν χώρα συνδυαστικά με αποτέλεσμα η ανάλυση και η διαχείριση οποιασδήποτε απορροής σε υδάτινο σώμα να αποτελεί ένα πολυπαραγοντικό φαινόμενο.

## 1.2. Ποιότητα του Νερού

Οι προσμίξεις που έχουν συσσωρευτεί στο νερό προκύπτουν είτε κατά την διάρκεια του υδρολογικού κύκλου, είτε ως συνέπεια των δραστηριοτήτων του ανθρώπου. Αυτές μπορεί να βρίσκονται σε μορφή αιωρήματος ή διαλυμένες στο νερό. Τα αιωρούμενα υλικά είναι σωματίδια μεγαλύτερα από το μόριο του νερού και παραμένουν εν αιωρήσει λόγω διάφορων ανυψωτικών δυνάμεων, ενώ τα διαλυμένα υλικά είναι ενυδατωμένα μόρια ή ιόντα. Ακόμη τα κολλοειδή είναι σωματίδια μικρά σε μέγεθος τα οποία αν και βρίσκονται εν αιωρήσει επιδεικνύουν χαρακτηριστικά παρόμοια με των διαλυμένων ουσιών. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η ποσότητα του νερού που είναι διαθέσιμη για ωφέλιμη χρήση τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τα οικοσυστήματα του πλανήτη είναι περιορισμένη, επομένως πρέπει να εξασφαλίζεται η καλή ποιότητα αυτού. Η ποιότητα του νερού επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες οι οποίοι μπορούν να ταξινομηθούν σε 3 κατηγορίες: Φυσικές, χημικές και βιολογικές παραμέτρους [2].

### 1.2.1. Φυσικές Παράμετροι

Στην κατηγορία αυτοί ανήκουν τα χαρακτηριστικά του νερού τα οποία γίνονται αντιληπτά από τον άνθρωπο μέσω των αισθήσεων του όπως η όραση, η οσμή, η γεύση κ.τ.λ..

Η γεύση και η οσμή είναι αισθήσεις οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους. Οι ουσίες οι οποίες έρχονται σε επαφή με το νερό είναι αυτές οι οποίες προσθέτουν γεύση και οσμή στο νερό. Τέτοιες ουσίες μπορεί να είναι ορυκτά, μέταλλα και άλατα του εδάφους, προϊόντα βιολογικών αντιδράσεων καθώς και συστατικά αποβλήτων [2].

Η θερμοκρασία αποτελεί έναν πολύ σημαντικό παράγοντα για την ποιότητα του νερού καθώς τα έμβια όντα έχουν ένα σχετικά στενό εύρος θερμοκρασίας μέσα στο οποίο μπορούν να επιβιώσουν και να αναπτυχθούν, ενώ ακόμη έχει επίδραση στις χημικές αντιδράσεις που

συμβαίνουν στα επιφανειακά ύδατα (ισορροπία και κινητική των αντιδράσεων) καθώς επίσης και στην διαλυτότητα των αερίων στο νερό. Η θερμοκρασία επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, ενώ ανάλογα τον τύπο του υδάτινου σώματος είναι διαφορετική η επίδραση. Επομένως υδάτινα σώματα με μικρό βάθος επηρεάζονται εντονότερα από την θερμοκρασία του περιβάλλοντος.

Άλλες φυσικές παράμετροι είναι το χρώμα, η θολερότητα και τα αιωρούμενα στερεά. Στην συγκεκριμένη εργασία θα γίνει μεγαλύτερη αναφορά στις χημικές παραμέτρους που επηρεάζουν την ποιότητα του νερού και ακόμη περισσότερο στα μη-βιοαποικοδομήσιμα οργανικά υλικά καθώς είναι απαραίτητη η επεξήγησή τους για την ολοκληρωμένη κατανόηση του αντικειμένου της εργασίας.

### 1.2.2. Χημικές Παράμετροι

Το νερό είναι ένας πολύ ισχυρός διαλύτης και όπως είναι λογικό οι χημικές παράμετροι της ποιότητάς του σχετίζονται άμεσα με τις διαλυτικές του ικανότητες. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα διαλυμένα στερεά, η αλκαλικότητα, η σκληρότητα, τα μέταλλα, οι οργανικές ενώσεις και η συγκέντρωση των βασικών θρεπτικών συστατικών.

#### 1.2.2.1. Ολικά Διαλελυμένα Στερεά (total dissolved solids)

Όσες ενώσεις παραμένουν στο νερό μετά από διήθηση θεωρείται ότι αποτελούν διαλελυμένη μάζα. Το υλικό το οποίο παραμένει ως στερεό υπόλειμμα μετά την εξάτμιση του νερού αποτελεί μέρος του συνόλου των στερεών και αποκαλείται Ολικά Διαλελυμένα Στερεά (TDS). Για τον προσεγγιστικό υπολογισμό των Ολικών Διαλελυμένων Στερεών υπολογίζεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα του νερού.

#### 1.2.2.2. Μέταλλα

Όλα τα μέταλλα είναι, σε κάποιον βαθμό, διαλυτά στο νερό και οποιοδήποτε από αυτά έχει επιβλαβείς επιπτώσεις για την υγεία και το περιβάλλον όταν η συγκέντρωσή του υπερβεί μία συγκεκριμένη τιμή. Όμως είναι σημαντικό να σημειωθεί πως ως τοξικά αναφέρονται μόνο τα μέταλλα τα οποία είναι επιβλαβή σε σχετικά μικρές τιμές συγκέντρωσης. Συνήθη μη-τοξικά μέταλλα αποτελούν το νάτριο (Na), ο σίδηρος (Fe), το μαγγάνιο (Mn), το αλουμίνιο (Al), ο χαλκός (Cu) και ο ψευδάργυρος (Zn), ενώ τοξικά στοιχεία τα οποία είναι πιθανό να είναι διαλυμένα στο νερό αποτελούν το αρσενικό (As), το βάριο (Ba), το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr), ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg) και ο άργυρος (Ag). Στα συστήματα φυσικών υδάτων η παρουσία τοξικών μετάλλων είναι σπάνια και εμφανίζεται σε πολύ μικρές ποσότητες σε αντίθεση με τις όξινες απορροές μεταλλείων, βιομηχανιών, γεωργικών αποβλήτων κ.α. όπου η παρουσία τους είναι συχνή και σε σημαντικές συγκεντρώσεις.

### 1.2.2.3. Οργανικά Υλικά

Πολλά οργανικά υλικά είναι διαλυτά στο νερό και εμφανίζονται στα συστήματα φυσικών υδάτων είτε από φυσικές πηγές, είτε από παραπροϊόντα ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Τα φυσικά οργανικά υλικά είναι κυρίως προϊόντα αποσύνθεσης οργανικών υλών, ενώ τα σύνθετα οργανικά μόρια προκύπτουν κυρίως από την απόρριψη υγρών αποβλήτων και από παραπροϊόντα αγροτικών δραστηριοτήτων. Τα διαλυμένα στο νερό οργανικά υλικά χωρίζονται συνήθως σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στα βιοαποικοδομήσιμα (biodegradable) και στα μη-βιοαποικοδομήσιμα. (non-biodegradable) .

#### Βιοαποικοδομήσιμα Οργανικά Υλικά.

Ως βιοαποικοδομήσιμα οργανικά υλικά ορίζονται οι οργανικές ύλες οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως τροφή από τους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στα υδάτινα συστήματα μέσα σε ένα λογικό διάστημα χρόνου. Συνήθη τέτοια υλικά αποτελούν το άμυλο, λίπη, πρωτεΐνες, αλκοόλες, οξέα, αλδεΐδες, εστέρες κ.α.. Συνήθως αποτελούν το τελικό προϊόν βιολογικής αποσύνθεσης ιστών των φυτών ή ζώων, αλλιώς είναι δυνατόν να εμπεριέχονται στα απορριπτόμενα αστικά ή βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Το κυριότερο πρόβλημα που μπορεί να προκύψει από αυτά είναι μείωση του διαλυμένου οξυγόνου των φυσικών υδάτων καθώς η διάσπασή τους από τους φυσικούς μικροοργανισμούς προϋποθέτει την χρήση οξυγόνου στερώντας το από άλλους ανώτερους οργανισμούς.

Η διαδικασία αποσύνθεσης των διαλυμένων οργανικών υλικών από τους μικροοργανισμούς είναι πιθανόν να συνοδεύεται από οξειδωση ή αναγωγή.

#### Μη-Βιοαποικοδομήσιμα Οργανικά Υλικά.

Μερικά οργανικά υλικά τα οποία εμφανίζονται στα φυσικά υδάτινα σώματα όπως οι τανίνες, οι λιγνίνες, η κυτταρίνη και οι φαινόλες ανθίστανται στην βιολογική αποδόμηση. Τα συγκεκριμένα οργανικά υλικά μπορεί να είναι συστατικά ξυλωδών φυτών και αποικοδομούνται αργά με αποτέλεσμα να μην θεωρούνται βιοαποικοδομήσιμα. Ακόμη μπορεί να είναι μόρια με εξαιρετικά ισχυρούς δεσμούς (όπως μερικοί πολυσακχαρίτες) και δομές του δακτυλίου του άνθρακα (βενζολικοί δακτύλιοι) που θεωρούνται δύσκολα βιοαποικοδομήσιμα. Τέλος είναι πιθανόν να είναι τελείως μη βιοαποικοδομήσιμα καθώς είναι τοξικά στους συνήθεις οργανισμούς. Τέτοια για παράδειγμα είναι τα οργανικά παρασιτοκτόνα, μερικά βιομηχανικά χημικά και ενώσεις υδρογονανθράκων που έχουν ενωθεί με χλώριο. Τα παρασιτοκτόνα, που περιλαμβάνουν τα εντομοκτόνα και τα ζιζανιοκτόνα, έχουν ευρεία χρήση στην σύγχρονη κοινωνία τόσο στις αστικές όσο και στις αγροτικές περιοχές. Κακές πρακτικές χρήσης, η απορροή και το ξέπλυμα των αγροτικών καλλιεργήσιμων εκτάσεων από τις βροχοπτώσεις ή και διαρροές μπορεί να προκαλέσουν ρύπανση των επιφανειακών ρευμάτων και τελικά υπόγειων υδροφόρων οριζόντων ή τελικών υδάτινων αποδεκτών με αυτά τα επικίνδυνα αγροτικά χημικά [2].

### 1.3. Φαινόλες

Μεταξύ των ρύπων που περιγράφηκαν παραπάνω οι φαινολικές και πολυφαινολικές ενώσεις ανήκουν στους μη-βιοαποικοδομήσιμους οργανικούς ρύπους και είναι ευρέως καταμεμημένοι στο περιβάλλον τόσο σε απορροές υγρών αποβλήτων όσο και σε φυσικά υδάτινα σώματα [3]. Βασικό κομμάτι της εργασίας είναι η διάσπαση του μη-βιοαποικοδομήσιμου οργανικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη, ο ρύπος αυτός ανήκει στην κατηγορία των φαινολικών ενώσεων και επομένως έχει σημασία η θεωρητική ανάπτυξη των κύριων χαρακτηριστικών αυτών ως υδάτινοι ρύποι.

Ως φαινολικές ενώσεις ορίζονται οι οργανικές ενώσεις που περιέχουν ένα ιόν υδροξυλίου συνδεδεμένο σε αρωματικό δακτύλιο. Ο ανθρακικός τους σκελετός περιλαμβάνει έναν ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους με ένα ή περισσότερα υδροξύλια συνδεδεμένα(-ους) με άλλους υποκαταστάτες.

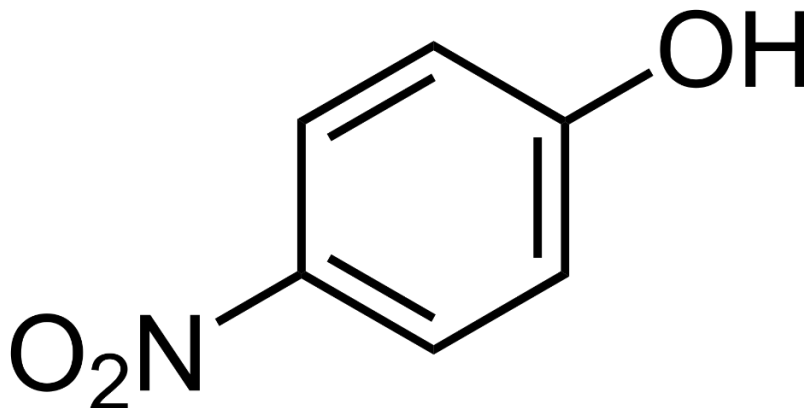
Οι φαινολικές ενώσεις απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή λόγω της ιδιαίτερης ικανότητας τους να παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς να διασπώνται και λόγω των τοξικών χαρακτηριστικών τους. Προκύπτουν στο περιβάλλον με διάφορους τρόπους όπως είναι τα υγρά απόβλητα της παραγωγής του χαρτιού, της γεωργίας, της παραγωγής φαρμακευτικών προϊόντων, της πετροχημικής βιομηχανίας, της επεξεργασίας του άνθρακα καθώς και από αστικά απόβλητα [4].

Οι φαινολικές ενώσεις έχουν επικίνδυνες επιπτώσεις για την υγεία οι οποίες δρουν είτε άμεσα είτε είναι χρόνιες. Η μακροχρόνια έκθεση σε φαινολικές ενώσεις μπορεί να προκαλέσει ανωμαλίες στην αναπνοή, αδυναμία στους μύς καθώς και αναπνευστική ανακοπή σε μεγάλες ποσότητες. Ακόμη είναι πιθανός ο ερεθισμός του γαστρεντερικού και του κεντρικού νευρικού συστήματος στους ανθρώπους και η ανώμαλη ανάπτυξη μικρής ηλικίας ζώων.

Γίνεται λοιπόν κατανοητή η ανάγκη τόσο για έλεγχο της συγκέντρωσης αυτών των ουσιών σε φυσικά υδάτινα σώματα όσο και της διάσπασής τους. Στο παρελθόν, πολλές αναλυτικές μέθοδοι έχουν προταθεί με σκοπό τον έλεγχο της συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων και των παραγώγων τους σε φυσικά ύδατα και σε υγρά απόβλητα. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται κυρίως είναι η αέρια χρωματογραφία και η αέρια χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (high performance liquid chromatography), LC-MS/MS κ.α. [5]. Αν και σαν μέθοδοι είναι σχετικά δημοφιλείς έχουν κάποια μειονεκτήματα, συγκεκριμένα απαιτούν περίπλοκες διαδικασίες λήψης δειγμάτων, είναι χρονοβόρες και περίπλοκες, απαιτούν ακριβό εξοπλισμό και δεν είναι κατάλληλες για συχνές αναλύσεις.

## 1.4. 4-Νιτροφαινόλη.

Οργανικοί ρύποι όπως οι νιτροφαινόλες, οι βαφές κ.α. επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την μόλυνση των υδάτων. Οι νιτροφαινόλες (NPs) είναι ανθρωπογενείς, τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες οι οποίες χρησιμοποιούνται έντονα στις χημικές βιομηχανίες [6]. Στην Εικόνα 1.4.1 φαίνεται, σχηματικά, η χημική δομή της 4-νιτροφαινόλης. Παρά την εκτεταμένη χρήση της, μεταξύ των φαινολικών ενώσεων, η 4-νιτροφαινόλη (4-NP ή PNP) θεωρείται η πιο ζημιογόνα και τοξική για τους ζωντανούς οργανισμούς. Συγκεκριμένα οι υδάτινοι οργανισμοί δηλητηριάζονται από τις νιτροφαινόλες και επιβαρύνουν έτσι έμμεσα το περιβάλλον και τον ίδιο τον άνθρωπο. Ακόμη η επαναλαμβανόμενη έκθεση σε αυτή μπορεί να προκαλέσει ζημιά στα κύτταρα του αίματος και το κεντρικό νευρικό σύστημα και να προκαλέσει μεταλλαξιόνες επιδράσεις, ενώ σε ακραίες περιπτώσεις είναι ζημιογόνος για το νεφρό και το συκώτι [7, 8].



Εικόνα 1.4. 1: Χημική δομή 4-νιτροφαινόλης.

Η 4-NP συναντάται κυρίως στην φαρμακοβιομηχανία ως πρόδρομο υλικό για την παραγωγή της παρακεταμόλης, και συγκεκριμένα για την παρασκευή N-acetyl-p-aminophenol. Ακόμη συναντάται στην παραγωγή εντομοκτόνων, όπως το παραθειό, η φθοριδιφαίνη, το νιτροφένιο και ο τριόλιτος και στην παραγωγή αζωχρωμάτων και θειοχρωμάτων [8].

Μεταξύ των νιτροφαινολών, η 4-NP παρατηρείται σε βιομηχανικά λύματα της κλωστοϋφαντουργίας, σε αστικά απόβλητα και σε γεωργικά απόβλητα και η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση στο νερό είναι 20 ppb.

Για την διαχείριση της 4-νιτροφαινόλης σε υγρά απόβλητα χρησιμοποιούνται οι εξής μέθοδοι:

1. Μέθοδοι προσρόφησης
2. Χημική Διάσπαση μέσω αναγωγής ή οξειδωσης
3. Μέθοδοι Fenton
4. Σονόλυση

Οι μέθοδοι προσρόφησης βασίζονται στην προσθήκη ενός στερεού υλικού σε ένα υδατικό διάλυμα για την προσρόφηση της 4-NP στην επιφάνειά του. Οι κατηγορίες των υλικών που χρησιμοποιούνται γι' αυτόν τον σκοπό είναι:

1. Ενεργός άνθρακας, άνθρακας και ξυλάνθρακας.
2. Υλικά λιγνοκυτταρίνης και παράγωγά της.
3. Δομές αργιλίου και τροποποιημένες αργιλικές δομές.
4. Συνθετικές νανοδομές.
5. Μεταλλο-οργανικά πλέγματα.
6. Ινώδης τύρφη.

Οι μέθοδοι αυτές είναι σε θέση να προσροφήσουν την 4-NP πολλές φορές σε ικανοποιητικό βαθμό αλλά παρουσιάζουν 2 μεγάλα μειονεκτήματα. Πρώτον, για να επιτευχθεί ισορροπία στη διαδικασία της προσρόφησης χρειάζεται συνήθως να περάσει μεγάλο χρονικό διάστημα και δεύτερον η ίδια η μέθοδος βασίζεται στη μεταφορά της 4-NP σε στερεά φάση χωρίς να καταπολεμά τον ρύπο, με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητη η περαιτέρω επεξεργασία του υλικού πάνω στο οποίο είναι προσροφημένος ο ρύπος.

Άλλη μέθοδος για την διαχείριση της 4-NP είναι η χημική διάσπαση του ρύπου είτε μέσω αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη, είτε μέσω οξειδωσης. Πειραματικά, για την αναγωγή του ρύπου χρησιμοποιούνται καταλύτες όπως ο σίδηρος μηδενικού σθένους (Zero-valent iron) [9] κ.α., ενώ για την οξείδωση έχουν χρησιμοποιηθεί καταλύτες όπως ο  $Fe^{3+}$  σταθεροποιημένος πάνω σε ρητίνη με οξειδωτικό μέσο το  $H_2O_2$  [10] καθώς και η διέγερση με μικροκύματα παρουσία κάποιου καταλύτη με αποτέλεσμα τη μετατροπή του ρύπου σε  $CO_2$  και  $H_2O$  [11, 12]. Η χημική διάσπαση είτε μέσω οξειδωσης, είτε μέσω αναγωγής παρουσιάζει υψηλό κόστος (πολλές φορές απαιτείται υψηλή θερμοκρασία και πίεση), ενώ είναι πιθανή και η χαμηλή κατανάλωση των αντιδρώντων.

Οι διάφορες παραλλαγές της μεθόδου Fenton (Fenton, φωτο-Fenton, ηλεκτρο-Fenton) βασίζονται στην δημιουργία υδροξυλικών ριζών, ως οξειδωτικά μέσα, για τη διάσπαση δύστηκτων και επικίνδυνων υδατικών ρυπαντών. Παρά το γεγονός ότι τα συστήματα Fenton αποτελούν οικονομικά αποδοτική πηγή ριζών υδροξυλίου, παρουσιάζουν συγκεκριμένα μειονεκτήματα τα οποία περιορίζουν τις βιομηχανικές εφαρμογές αυτής. Πρώτον το εύρος του pH στο οποίο μπορεί να προχωρήσει η αντίδραση είναι μικρό, δεύτερον ο καταλύτης απενεργοποιείται λόγω δημιουργίας συμπλόκων όπως τα φωσφορικά ανιόντα και τρίτον υπάρχει ανάγκη ανάκτησης του καταλύτη μέσω καταβύθισης αυτού με ρύθμιση του pH. Επιπλέον, η προκύπτουσα ιλύς μπορεί να περιέχει οργανικές ουσίες και βαρέα μέταλλα με αποτέλεσμα να απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία και επομένως αύξηση του κόστους της διαδικασίας [13].

Τέλος η συνόλωση φαίνεται να μπορεί ως μέθοδος να διασπάσει τον συγκεκριμένο ρύπο σε διάφορες συχνότητες [14, 15, 16]. Η πορεία της αντίδρασης φαίνεται να αποδίδεται τόσο στη δράση των παραγόμενων υδροξυλικών ριζών ( $\cdot OH$ ) όσο και σε πυρολυτικές αντιδράσεις. Τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι τα  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$  και κατιόντα υδρογόνου ( $H^+$ ) και ως δευτερεύοντα προϊόντα τα  $HCOO^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$  και το υπεροξειδίο του υδρογόνου  $H_2O_2$  [14]. Είναι



σημαντικό να αναφερθεί ότι, πειραματικά, ο συνδυασμός της συνόλυσης με τη μέθοδο της οζονόλυσης παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα από τις 2 μεθόδους ξεχωριστά [17, 18] .

Γίνεται κατανοητό ότι πολλές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διάσπαση του συγκεκριμένου ρύπου οι οποίες όμως παρουσιάζουν διάφορα μειονεκτήματα που σχετίζονται με το κόστος των διαφόρων διαδικασιών, την πολυπλοκότητα τους, την μη πλήρη κατανάλωση του ρύπου στις αντιδράσεις, την παραγωγή τοξικών ενδιάμεσων και στην περίπτωση της προσρόφησης, την ανάγκη για περαιτέρω επεξεργασία. Υπό αυτό το πρίσμα στην εργασία αυτή προτείνεται η μέθοδος της φωτοκατάλυσης με σύνθετα φωτοκαταλυτικά υλικά. Το θεωρητικό υπόβαθρο της μεθόδου παρουσιάζεται στο επόμενο κεφάλαιο.

## 1.5. Κατάλυση και Φωτοκατάλυση στην Πράσινη Χημεία

Ο σύγχρονος κόσμος αντιμετωπίζει ενεργειακές ελλείψεις και οικολογικά προβλήματα, τα οποία παρεμποδίζουν την εξέλιξη του ανθρώπινου πολιτισμού και αποτελούν έναυσμα για διάφορες κρίσεις. Η τεράστια κατανάλωση ενέργειας και η περιβαλλοντική μόλυνση από παραδοσιακές βιομηχανικές διεργασίες, ταυτόχρονα με την αυξανόμενη ανάγκη για σύνθετα χημικά με σκοπό την κάλυψη τρεχόντων αναγκών είναι προβλήματα τα οποία χρειάζεται να διευθετηθούν προκειμένου να δημιουργηθούν οι βάσεις για ένα βιώσιμο μέλλον. Αυτές οι καίριες σημασίας προκλήσεις χρειάζονται λύσεις οι οποίες απαιτούν μια σημαντική αναβάθμιση στις πηγές ενέργειας και την σύλληψη νέων διεργασιών και βιομηχανικών τεχνολογιών. Η επιστημονική κοινότητα, τις τελευταίες δεκαετίες, στρέφεται στη μελέτη διαφόρων μεθόδων για την κατανόηση και την καταπολέμηση αυτών των προβλημάτων [19]. Είναι γνωστή η αυξανόμενη ανάγκη για περισσότερες οικολογικά αποδεκτές διεργασίες στην χημική βιομηχανία. Η τάση αυτή είναι γνωστή ως πράσινη χημεία ή αλλιώς βιώσιμη τεχνολογία και απαιτεί την μετάβαση από παραδοσιακές αντιλήψεις παραγωγικής αποδοτικότητας που εστιάζουν στη χημική αποδοτικότητα των αντιδράσεων σε διαδικασίες που αποδίδουν οικονομική αξία εξαλείφοντας απόβλητα από την «πηγή» και αποφεύγοντας την χρήση τοξικών και/ή επιβλαβών ουσιών [20].

Ο όρος «πράσινη χημεία» επινοήθηκε πρώτη φορά από τον Paul Anastas [21] και υιοθετήθηκε επίσημα από την Environmental Protection Agency των Ηνωμένων Πολιτειών το 1993 δίνοντας έτσι έναυσμα για διάφορες δραστηριότητες προς αυτή την κατεύθυνση τόσο στο εσωτερικό των Η.Π.Α. όσο και στον υπόλοιπο κόσμο. Όπως είναι λογικό αυτό δεν σημαίνει την πλήρη απουσία έρευνας πάνω σε αυτόν τον τομέα πριν τις αρχές της δεκαετίας του 1990, παρά μόνο τη μη χρήση της συγκεκριμένης ορολογίας. Ένας ικανοποιητικός ορισμός της πράσινης χημείας είναι ο εξής: Η πράσινη χημεία εκμεταλλεύεται αποδοτικά (προτιμότερα ανανεώσιμες) πρώτες ύλες, εξαλείφει τα απόβλητα και αποφεύγει την χρήση επιβλαβών αντιδραστηρίων και διαλυτών στην παραγωγή και την χρήση των χημικών προϊόντων [20]. Συνολικά η ιδέα της πράσινης χημείας γίνεται αντιληπτή μέσω των 12 αρχών της Πράσινης Χημείας που αναπτύχθηκαν από τους Paul Anastas και John Warner το 1998 και φαίνονται στην Εικόνα 1.5.1. [22]:

Η κατάλυση αποτελεί βασικό πυλώνα της πράσινης χημείας μέσω του σχεδιασμού χημικών προϊόντων και διαδικασιών που μειώνουν ή εξαλείφουν πλήρως την χρήση και την



παραγωγή επιβλαβών ουσιών. Ο σχεδιασμός και η χρήση νέων καταλυτών και καταλυτικών συστημάτων εκπληρώνουν τόσο τον σκοπό της περιβαλλοντικής προστασίας όσο του οικονομικού οφέλους [22].

#### THE 12 PRINCIPLES OF GREEN CHEMISTRY

1. It is better to prevent waste than to treat or clean up waste after it is formed.
2. Synthetic methods should be designed to maximize the incorporation of all materials used in the process into the final product.
3. Wherever practicable, synthetic methodologies should be designed to use and generate substances that possess little or no toxicity to human health and the environment.
4. Chemical products should be designed to preserve efficacy of function while reducing toxicity.
5. The use of auxiliary substances (e.g. solvents, separation agents, etc.) should be made unnecessary wherever possible and, innocuous when used.
6. Energy requirements should be recognized for their environmental and economic impacts and should be minimized. Synthetic methods should be conducted at ambient temperature and pressure.
7. A raw material of feedstock should be renewable rather than depleting wherever technically and economically practicable.
8. Unnecessary derivatization (blocking group, protection/deprotection, temporary modification of physical/chemical processes) should be avoided whenever possible.
9. Catalytic reagents (as selective as possible) are superior to stoichiometric reagents.
10. Chemical products should be designed so that at the end of their function they do not persist in the environment and break down into innocuous degradation products.
11. Analytical methodologies need to be further developed to allow for real-time, in- process monitoring and control prior to the formation of hazardous substances.
12. Substances and the form of a substance used in a chemical process should be chosen so as to minimize the potential for chemical accidents, including releases, explosions, and fires.

*Εικόνα 1.5. 1: οι 12 αρχές της πράσινης χημείας οι οποίες αναπτύχθηκαν από τον Paul Anastas και John Warner το 1998 [22].*

Ο όρος <<κατάλυση>> αρχικά χρησιμοποιήθηκε το 1836 από τον χημικό Berzelius προκειμένου να εξηγήσει διάφορες αντιδράσεις αποσύνθεσης και χημικές μετατροπές. Ένας ορισμός ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμη και σήμερα είναι αυτός που δόθηκε από τον Ostwald το 1895: «ένας καταλύτης επιταχύνει μια χημική αντίδραση χωρίς όμως να μεταβάλλει την ισορροπία αυτής». Στο παρελθόν υπήρχε η πεποίθηση ότι ο καταλύτης παρέμενε αμετάβλητος κατά την διάρκεια της αντίδρασης, κάτι που πλέον γνωρίζουμε ότι δεν είναι σωστό καθώς ο καταλύτης συμμετέχει στην αντίδραση που καταλύει. Δεν καταναλίσκεται, όπως τα αντιδρώντα, αλλά σε κάποιο στάδιο σχηματίζει ασταθή ενδιάμεσα με τις αντιδρώσες ουσίες και τα ενδιάμεσα αυτά διασπώνται σε επόμενο στάδιο απελευθερώνοντας τον καταλύτη. Έπειτα

μπορεί να σχηματίσει επανειλημμένα ένα ασταθές ενδιάμεσο με ένα άλλο μόριο μιας αντιδρώσας ουσίας, συνεχίζοντας έτσι την καταλυτική του δράση. Αυτή η επαναλαμβανόμενη διαδικασία είναι γνωστή ως καταλυτικός κύκλος. Θεωρητικά, ένας ιδανικός καταλύτης δεν καταναλίσκεται κατά την αντίδραση, όμως στην πράξη λόγω της διαδικασίας που περιγράφηκε παραπάνω ο καταλύτης δεν παραμένει αναλλοίωτος και η δραστηριότητά του μειώνεται με τη χρήση. Έτσι οι καταλύτες χρειάζεται τελικά είτε να επανενεργοποιηθούν ή να ανανεωθούν από άλλους [23].

Πέρα από την ικανότητα των καταλυτών να επιταχύνουν τις αντιδράσεις, οι καταλύτες έχουν μία ακόμη σημαντική ιδιότητα σύμφωνα με την οποία μπορούν να επηρεάσουν την εκλεκτικότητα μιας αντίδρασης. Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να προκύψουν τελείως διαφορετικά προϊόντα από συγκεκριμένα αρχικά αντιδρώντα, χρησιμοποιώντας διαφορετικούς καταλύτες. Πολλές φορές η συγκεκριμένη ιδιότητα μπορεί να είναι πιο σημαντική στη βιομηχανία από την επιτάχυνση των αντιδράσεων [23].

Το φαινόμενο της κατάλυσης διακρίνεται σε δύο κατηγορίες, την ομογενή και την ετερογενή. Στην ομογενή, τόσο ο καταλύτης όσο και οι αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται στην ίδια φάση, συνήθως την υγρή μέσα σε διαλύματα. Στην ετερογενή, ο καταλύτης είναι συνήθως στερεός και οι αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται είτε στην υγρή ή στην αέρια φάση. Στην προκειμένη περίπτωση η αντίδραση συμβαίνει στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη με αποτέλεσμα η ετερογενής κατάλυση να ονομάζεται και επιφανειακή κατάλυση. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι στην ομογενή κατάλυση ο καταλύτης είναι κάποιο καλά καθορισμένο είδος (π.χ. μόριο, ιόν, σύμπλοκο ιόν), ενώ στην ετερογενή η καταλυτική δράση εκδηλώνεται σε ορισμένες θέσεις πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, τις δραστικές θέσεις των οποίων η θέση και η φύση τους είναι πολύ δύσκολο να προσδιοριστούν [24].

Κατά τη δεκαετία του 1990 η ετερογενής φωτοκατάλυση θεωρούνταν μέρος των προηγμένων διεργασιών οξειδωσης (advanced oxidation technologies) και εφαρμοζόταν κυρίως για τη διάσπαση πολύ τοξικών και μη-βιοαποικοδομήσιμων ουσιών τόσο σε αέρια όσο και σε υγρή φάση [25]. Πλέον πιθανές χρήσεις της μεθόδου είναι η απομάκρυνση ιών και βακτηρίων, η εξάλειψη ρυπογόνων ουσιών, η παραγωγή υδρογόνου, η παραγωγή πράσινων οργανικών συνθέσεων και η αναγωγή του CO<sub>2</sub>.

Για την πλήρη κατανόηση μιας ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αντίδρασης χρειάζεται να αναλυθούν τόσο η καταλυτική δράση όσο και η σημασία του φωτός για την εκκίνηση και τη συνέχεια της αντίδρασης. Ο ορισμός της φωτοκατάλυσης δίνεται ως εξής: «αλλαγή στον ρυθμό μιας αντίδρασης ή εκκίνηση αυτής υπό την δράση υπεριώδους, ορατής ή υπέρυθρης ακτινοβολίας με την παρουσία μιας ουσίας, τον φωτοκαταλύτη, η οποία απορροφά το φως και συμμετέχει στην χημική μετατροπή των αντιδραστηρίων». Ενώ ο ορισμός του φωτοκαταλύτη είναι: «ουσία η οποία είναι δυνατόν, μέσω απορρόφησης υπεριώδους, ορατής ή υπέρυθρης ακτινοβολίας, να προκαλέσει χημικές μετατροπές των αντιδρώντων, αλληλεπιδρώντας χημικά με αυτά και επαναφέροντας τη χημική της σύσταση έπειτα από κάθε κύκλο τέτοιας αλληλεπίδρασης». Όπως είναι λογικό, οι δύο παραπάνω ορισμοί σχετίζονται και παρουσιάζουν ομοιότητες με τον ορισμό της κατάλυσης και του καταλύτη αντίστοιχα. Γενικά οι ετερογενείς φωτοκαταλύτες είναι στερεοί ημιαγωγοί που δρουν καταλυτικά υπό την επήρεια φωτεινής ακτινοβολίας και συνήθως είναι μέταλλα, οξείδια, μεταλλικά άλατα, σουλφίδια, ζεόλιθοι και περοβσκίτες οι οποίοι υπάρχουν σε διάφορες κρυσταλλικές φάσεις [19].

Κατά την ετερογενή φωτοκατάλυση, ο στερεός φωτοκαταλύτης διεγείρεται από φωτεινή ακτινοβολία με κατάλληλη ενέργεια. Κατά τη διαδικασία αυτή, ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη

σθένους (valence band) του φωτοκαταλύτη μετακινείται προς την κενή ζώνη αγωγιμότητας (conduction band). Η ενεργειακή διαφορά αυτών των δύο ζωνών ονομάζεται ζώνη ενεργειακού χάσματος (band gap energy). Καθώς το ηλεκτρόνιο προάγεται από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνει μία θετική οπή στη ζώνη σθένους. Τα φωτο-παραγόμενα ηλεκτρόνια και οι οπές είναι υπεύθυνες για τις αντιδράσεις αναγωγής και οξειδωσης αντίστοιχα που συμβαίνουν στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Όντως, τα χημικά είδη που προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη είτε ανάγονται είτε οξειδώνονται. Ο φωτοκαταλύτης, ομοίως με τον καταλύτη παραμένει χημικά αμετάβλητος κατά τη διάρκεια και μετά την αντίδραση ενώ ταυτόχρονα επιταχύνει μία αντίδραση συμμετέχοντας στον μηχανισμό της αντίδρασης και όχι στην ίδια την χημική αντίδραση [19].

Μία ετερογενής φωτοκατάλυση μπορεί να παρακολουθηθεί και να διαπιστωθεί πρώτον μετρώντας την κατανάλωση των αρχικών αντιδρώντων, δεύτερον προσδιορίζοντας τα προϊόντα της αντίδρασης αφού έχει ξεκινήσει η δράση της ακτινοβολίας και τρίτον επαληθεύοντας τον ρόλο του φωτοκαταλύτη ελέγχοντας αν οι ιδιότητες του έχουν μεταβληθεί κατά την αντίδραση.

Μια καταλυτική αντίδραση μπορεί να χωριστεί στα παρακάτω βήματα [26]:

1. Διάχυση των αντιδραστηρίων από την υγρή φάση στη επιφάνεια του καταλύτη
2. Προσρόφηση των αντιδραστηρίων
3. Αντίδραση αυτών στην προσροφημένη φάση
4. Απομάκρυνση των προϊόντων
5. Μεταφορά αυτών στον όγκο του υγρού

Τα αντίστοιχα βήματα σε μια φωτοκαταλυτική αντίδραση είναι παρόμοια αλλά παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στα βήματα 2 και 3. Αυτό συμβαίνει διότι σε μια φωτοκαταλυτική αντίδραση τα αντιδραστήρια προσροφώνται φυσικά καθώς η αντίδραση συμβαίνει σε χαμηλή θερμοκρασία. Μετά την προσρόφηση, λαμβάνουν χώρα διάφορες αντιδράσεις και φυσικές διεργασίες που ενεργοποιούνται από το φως, μεταξύ των οποίων πιθανά στάδια φωτο-προσρόφησης και φωτο-απομάκρυνσης των προϊόντων. Αντιθέτως, σε καταλυτικές διαδικασίες η προσρόφηση μπορεί να θεωρηθεί θερμικά υποκινούμενη χημική αντίδραση και συνήθως περιλαμβάνει χημική προσρόφηση (chemisorption) όπου τουλάχιστον ένα από τα αντιδραστήρια αποσταθεροποιείται και παράγει τα επιθυμητά προϊόντα [27]. Η θέρμανση δεν είναι απαραίτητη για την ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη αλλά είναι απαραίτητη στην κατάλυση για την χημική προσρόφηση (chemisorption) των αντιδραστηρίων στην επιφάνεια του καταλύτη, την μετατροπή τους και την επακόλουθη απελευθέρωση αυτών.

Η βασική διαφορά ανάμεσα σε έναν καταλύτη και έναν φωτοκαταλύτη είναι ότι σε μία θερμική ετερογενή κατάλυση ο καταλύτης είναι σε θέση να λειτουργήσει χωρίς να ενεργοποιηθεί, ενώ ο φωτοκαταλύτης χρειάζεται να ενεργοποιηθεί μέσω ακτινοβολίας και να δημιουργηθεί το ζεύγος ( $e^-/h^+$ ) για να θεωρηθεί φωτοκαταλύτης. Ακόμη, προκειμένου να διατηρηθεί η δραστηριότητα του φωτοκαταλύτη είναι απαραίτητη η συνεχής απορρόφηση φωτός.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η φωτο-προσρόφηση είναι μια διαδικασία η οποία συμβαίνει λόγω της απορρόφησης του φωτός από την στερεή επιφάνεια σύμφωνα με τον παρακάτω μηχανισμό [28]:



Όπου:

S: το κέντρο φωτο-προσρόφησης του φωτοκαταλύτη

S\*: το κέντρο φωτο-προσρόφησης του φωτοκαταλύτη στην ενεργή του κατάσταση

R: το μόριο του αντιδραστηρίου στην υγρή φάση

R<sub>ads</sub>: το φωτο-προσροφημένο αντιδραστήριο στο ενεργό κέντρο του φωτοκαταλύτη

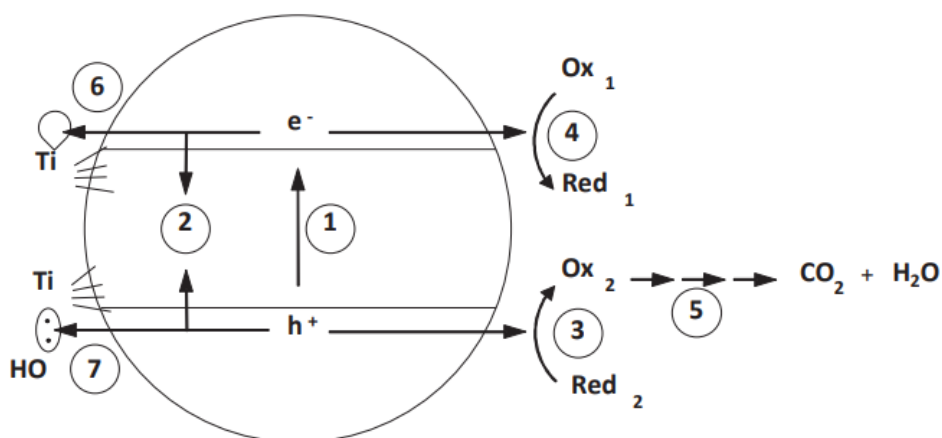
Τα βήματα (1) – (3) αποτελούν τα αρχικά στάδια της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Στα βήματα (1) και (2) γίνεται η απορρόφηση της ακτινοβολίας από τον φωτοκαταλύτη και στο βήμα (3) γίνεται προσρόφηση του αντιδραστηρίου. Γενικά οι μετατροπές των ιδιοτήτων της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη είναι αναστρέψιμες και η επιφάνεια επιστρέφει στην αρχική της κατάσταση όταν απουσιάζει η ακτινοβολία.

Μετά την ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη λόγω της απορρόφησης φωτός κατάλληλης ενέργειας η φωτοκαταλυτική διαδικασία λαμβάνει χώρα σε κάποια διακριτά χημικά ή φυσικά στάδια. Συγκεκριμένα, ομοίως με τον καταλυτικό κύκλο που περιγράφηκε παραπάνω, τα αντιδραστήρια πρέπει να έρθουν σε επαφή με την εξωτερική επιφάνεια του στερεού φωτοκαταλύτη, να φωτο-προσροφηθούν, να αντιδράσουν και μετέπειτα να απελευθερωθούν πίσω στο διάλυμα ή αιώρημα. Τα κύρια στάδια που συμβαίνουν στην φωτοκαταλυτική διαδικασία είναι [19]:

1. Διάχυση των αντιδραστηρίων στην φωτοκαταλυτική επιφάνεια μέσω της διεπιφάνειας υγρού και φωτοκαταλύτη.

2. Διάχυση των αντιδραστηρίων από την διεπιφάνεια στους πόρους του φωτοκαταλύτη.
3. Φωτο-προσρόφηση των αντιδραστηρίων στην πορώδη επιφάνεια.
4. Φωτο-οξειδωση και φωτο-αναγωγή.
5. Φωτο-απελευθέρωση των προϊόντων της αντίδρασης από την πορώδη επιφάνεια
6. Διάχυση των προϊόντων έξω από τους πόρους
7. Διάχυση των προϊόντων μέσω της διεπιφάνειας πίσω στον κύριο όγκο του υγρού

Τα φαινόμενα της διάχυσης μπορούν εύκολα να επηρεαστούν από μετατροπές της ρευστοδυναμικής του συστήματος, ενώ η προσρόφηση και η απελευθέρωση των αντιδραστηρίων στους πόρους επηρεάζονται από τα επιφανειακά χαρακτηριστικά του φωτοκαταλύτη, κυρίως το μέγεθος και το σχήμα των πόρων.



Εικόνα 1.5. 2: Διαδοχικά βήματα μίας ετερογενούς φωτοκατάλυσης στο  $TiO_2$  [19].

Στην Εικόνα 1.5.2. φαίνεται μία τυπική φωτοκατάλυση μέσω του παραδείγματος του  $TiO_2$  το οποίο απορροφάει ένα φωτόνιο δημιουργώντας ένα ζεύγος ηλεκτρονίου/οπής (βήμα 1) το οποίο είτε επανασυνδέεται (βήμα 2) ή προκαλεί αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής (βήμα 3 και 4) στην επιφάνεια ή πολύ κοντά σε αυτήν. Οι οπές μπορεί να εγκλωβιστούν από μόρια του νερού και να οξειδώσουν τα ιόντα υδροξυλίου ( $OH^-$ ) σε υδροξυλικές ρίζες ( $^*OH$ ). Ταυτόχρονα, τα ηλεκτρόνια είναι σε θέση να ανάγουν μόρια οξυγόνου σε υδροξυλικές ρίζες ή υπεροξειδία. Τα δύο αυτά οξειδωτικά μέσα που δημιουργούνται δρουν μη-εκλεκτικά πάνω στα αντιδραστήρια μετατρέποντάς τα σε ενδιάμεσα ή τελικά προϊόντα μέσω διαφόρων βημάτων που συνεχίζονται στο βήμα 5. Ακόμη η επιφάνεια του φωτοκαταλύτη μπορεί να παγιδεύσει ηλεκτρόνια και οπές,

Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του  $TiO_2$  τα σημεία  $Ti(IV)$  και/ή  $Ti-OH$  αντίστοιχα παίζουν αυτόν τον ρόλο (βήμα 6 και 7).

Τα χαρακτηριστικά ενός καλού φωτοκαταλύτη είναι: η χημική και βιολογική αδράνεια, σταθερότητα στην φωτεινή ακτινοβολία (απουσία διάβρωσης λόγω τους φωτός), εύκολη και φθηνή παραγωγή καθώς και να είναι αβλαβής για το περιβάλλον και τους ζωντανούς οργανισμούς. Ιδανικά ένας καλός φωτοκαταλύτης ενεργοποιείται από την ακτινοβολία του ηλιακού φωτός, η οποία βρίσκεται σε αφθονία και μειώνει έτσι το κόστος της διαδικασίας καθώς δεν είναι απαραίτητη η χρήση ειδικής πηγής ακτινοβολίας. Μεταξύ όλων των ημιαγωγών που έχουν δοκιμαστεί, ο πιο διάσημος είναι το  $TiO_2$ .

Προκειμένου ένας ημιαγωγός να παρουσιάζει φωτοκαταλυτικές ιδιότητες είναι απαραίτητο να έχει κρυσταλλική δομή. Η απουσία κρυσταλλικότητας εμποδίζει το στερεό από να χρησιμοποιηθεί ως φωτοκαταλύτης. Μόνο ένας κρυσταλλικός ημιαγωγός μπορεί να απορροφήσει ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας (ίσης ή μεγαλύτερης ενέργειας από το ενεργειακό χάσμα) δημιουργώντας αποδοτικά ζεύγη ( $e^-/h^+$ ). Η απορρόφηση του φωτός και ο σχηματισμός φωτο-παραγόμενων ζευγών μπορεί να συμβεί μόνο σε χωρικά κατανεμημένα άτομα ενός κρυστάλλου. Οι άμορφες φάσεις απορροφούν ακτινοβολία αλλά ο σχηματισμός των ζευγών δεν είναι δυνατόν να συμβεί και κατ' επέκταση να συνεχιστεί η φωτοκαταλυτική διαδικασία. Η κρυσταλλική μορφή του φωτοκαταλύτη επηρεάζει σημαντικά τα οπτικά, χημικά και τα τοπογραφικά χαρακτηριστικά της επιφάνειάς του και επομένως την δραστηριότητά του ως φωτοκαταλύτης. Ο έλεγχος αυτών των ιδιοτήτων είναι απαραίτητος για τον σχεδιασμό φωτοκαταλυτών υψηλής απόδοσης [29].

## 1.6. Περλίτης

Η συγκεκριμένη εργασία πειραματικά βασίζεται στη χρήση του περλίτη και τις ιδιαίτερες ιδιότητές του. Ο περλίτης είναι ένα λευκού χρώματος, όξινο, ηφαιστειακό, υαλώδες πέτρωμα, ρυολιθικής σύστασης ( πλούσιο σε  $SiO_2$ ) (βλ. Εικόνα 1.6.1.) , το οποίο σχηματίζεται με την απότομη ψύξη και στερεοποίηση ηφαιστειακής λάβας, παγιδεύοντας νερό στην μάζα του σε συγκέντρωση από 3% έως 10% κ.β..

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω ο περλίτης ως ρυολιθικό πέτρωμα είναι πλούσιο σε  $SiO_2$ , η χημική του σύσταση (Πίνακας 1.6.1.) είναι συνήθως η εξής [30]: 70-75%  $SiO_2$ , 12-15%  $Al_2O_3$ , 3-4%  $Na_2O$ , 3-5%  $K_2O$ , 0.5-2%  $Fe_2O_3$ , 0.2-0.7%  $MgO$ , 0.5-1.5%  $CaO$  και το υπόλοιπο αποτελείται από υγρασία περίπου 3%.





Εικόνα 1.6. 1: Περίτης σε μορφή πετρώματος.

Η ελληνική παραγωγή περίτης είναι η μεγαλύτερη στον κόσμο, συμμετέχοντας συνολικά κατά 25% της παγκόσμιας. Συγκεκριμένα, κοιτάσματα περίτης βρίσκονται στα νησιά Λέσβο, Γυαλί, Αντίπαρο, Νίσυρο, Μήλο και Κω καθώς και στον Έβρο (Λευκίμμη, Λυκόφως, Δαδιά). Η μεγαλύτερη εξόρυξη βρίσκεται στην Μήλο με ενδεικτικά αποθέματα 1.000 εκατ. τόνους. Στην Ελλάδα τα τελευταία χρόνια, η εξόρυξη πρώτης ύλης υπερβαίνει τους 650.000 τόνους και η παραγωγή καθετοποιημένων προϊόντων τους 450.000 τόνους.

Πίνακας 1.6. 1: Τυπική χημική σύσταση περίτης [30].

Element Composition,		%	Chemical Composition		%
Silicon	Si	33.8	Silicon dioxide	SiO <sub>2</sub>	72.08
Aluminium	Al	7.2	Alumina	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.92
Potassium	K	3.5	Titanium dioxide	TiO	0.90
Sodium	Na	3.4	Iron oxide	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.50
Iron	Fe	0.6	Magnesium oxide	MgO	0.63
Calcium	Ca	0.6	Quick lime	CaO	0.88
Magnesium	Mg	0.2	Caustic Soda	Na <sub>2</sub> O	3.76
Mica	-	0.2	Potassium oxide	K <sub>2</sub> O	4.33
Oxygen	O	47,5	Bound water	H <sub>2</sub> O	3.0

Οι κύριοι διεθνείς ανταγωνιστές της Ελλάδας στην παραγωγή περλίτη είναι η Τουρκία, η Ιταλία, η Ουγγαρία και η Αρμενία. Παρά τον ανταγωνισμό η Ελλάδα είναι ο κύριος προμηθευτής στην Ευρώπη, ενώ εξάγει σημαντικές ποσότητες στις ΗΠΑ και τη Μέση και Άπω Ανατολή. Περίπου το 45% της συνολικής ετήσιας παραγωγής εξάγεται στην ευρωπαϊκή αγορά και το 44% στη Β. Αμερική.

Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του περλίτη είναι η ικανότητα του να διογκώνεται από 4 έως 20 φορές σε σχέση με τον αρχικό του όγκο όταν θερμαίνεται απότομα σε θερμοκρασίες από 760°C έως 980°C [31]. Η συγκεκριμένη ιδιότητα οφείλεται στο παγιδευμένο νερό που περιέχεται σε αυτόν και αποδεσμεύεται μέσω εξάτμισης και λόγω αυτής είναι δυνατή η παραγωγή ενός προϊόντος γνωστό ως διογκωμένος περλίτης ο οποίος έχει ευρεία χρήση σε πολλές εφαρμογές.

Οι κόκκοι του διογκωμένου περλίτη, αποτελούνται από πολλές μικροσκοπικές κλειστές κυψέλες αέρα, σαν μικροσκοπικές γυάλινες φυσαλίδες. Έτσι εμφανίζει υψηλό πορώδες, χαμηλή πυκνότητα, χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, υψηλή ενεργή επιφάνεια και χημική αδράνεια. Για τους παραπάνω λόγους ο περλίτης έχει εφαρμογές:

- ❖ Στην οικοδομή, ως θερμοηχομονωτικό ελαφροβαρές υπόστρωμα ταρτσών και δαπέδων, μονωτικό τοίχων, σε τούβλα, επιχρίσματα, σοβάδες, κονιάματα, χρώματα, βερνίκια.
- ❖ Στη γεωργία, ως υπόστρωμα για υδροπονικές καλλιέργειες, βελτιωτικό εδαφών για την παρασκευή ανθοκομικών μειγμάτων, καλλιέργειες, βοηθητικό μέσο διήθησης ποτών, εδάδιμων ελαίων, νερού, χημικών και φαρμακευτικών παρασκευασμάτων.
- ❖ Στη βιομηχανία, για κρυογενική μόνωση στην αποθήκευση και μεταφορά υγροποιημένων βιομηχανικών αερίων, στην απορρόφηση βιομηχανικών λαδιών και επικίνδυνων υγρών σε μολυσμένες περιοχές.
- ❖ Στη μεταλλουργία, σε πυρίμαχες εφαρμογές στα χυτήρια.

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκαν σωματίδια διογκωμένου περλίτη ως υπόστρωμα για την παρασκευή σύνθετων φωτοκαταλυτικών υλικών. Η επιλογή των σωματιδίων δίνει συγκεκριμένες ιδιότητες στο φωτοκαταλυτικό υλικό. Αρχικά, ο περλίτης είναι ένα ελαφρύ υλικό το οποίο επιπλέει. Η επιπλευσιμότητα του υλικού στην επιφάνεια του αιωρήματος ενισχύει την αξιοποίηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε φωτοκαταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιούν την ηλιακή ακτινοβολία για την ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη. Ακόμη, η ικανότητα των σωματιδίων περλίτη να προσροφούν τον ρύπο συμβάλει στην φωτοκαταλυτική διαδικασία, καθώς φέρνει τον ρύπο σε επαφή με τα φωτοκαταλυτικά νανοσωματίδια που βρίσκονται στην επιφάνεια τους.

Τέλος, τα νανοσωματίδια του  $\text{TiO}_2$  παρουσιάζουν μεγάλο πρόβλημα ανάκτησης σε υδατικά φωτοκαταλυτικά συστήματα καθώς έχουν μικρό μέγεθος και βυθίζονται. Το μέγεθος και η επιπλευσιμότητα των σωματιδίων του περλίτη κάνουν δυνατή την ανάκτηση του φωτοκαταλύτη και επομένως την επαναχρησιμοποίησή του σε επαναλαμβανόμενους κύκλους αντίδρασης.



## 1.7. Τιτανία

Το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) ή αλλιώς τιτανία ανακαλύφθηκε πρώτη φορά από τον κληρικό και ορυκτολόγο William Gregor το 1791 και πρόκειται για ένα μη-τοξικό, βιοσυμβατό και σχετικά φθινό υλικό με υψηλή διηλεκτρική σταθερά και χημική σταθερότητα. Οι κύριες κρυσταλλικές δομές της τιτανίας που συναντώνται στην φύση είναι ο ανατάσης, το ρουτίλιο και πιο σπάνια ο μπρουκίτης.

Η βιομηχανική επιτυχία της τιτανίας βασίζεται κυρίως στην χρήση της ως βαφή καθώς η κάλυψη που επιτυγχάνεται από αυτήν δεν μπορεί να συγκριθεί με άλλα πιθανά εναλλακτικά υλικά [32]. Στο κοντινό μέλλον βέβαια η ανάπτυξη της αγοράς της τιτανίας προβλέπεται να συμβεί στον τομέα των κεραμικών υλικών. Συγκεκριμένα το 2018 η αγορά υπολογίστηκε ότι ήταν 15.76 δισεκατομμύρια δολάρια και ότι ο δείκτης CAGR (compound annual growth rate) θα αυξηθεί κατά 8% την περίοδο από το 2019 έως το 2025. Η μεγαλύτερη αγορά είναι της Ασίας και κυρίως της Κίνας. Ακόμη θετική επιρροή θα υπάρξει λόγω της ανόδου της αγοράς των φωτοβολταϊκών στην Κεντρική και Νότια Αμερική. Ομοίως στην Ευρώπη προβλέπεται να υπάρξει αύξηση της ζήτησης της τιτανίας λόγω της ύπαρξης αυτοκινητοβιομηχανιών σε χώρες όπως η Γερμανία, η Γαλλία και η Ιταλία για την χρήση σε βαφές οχημάτων μικρού βάρους, καθώς προσδίδει ελαστικότητα και λάμψη σε αυτές. Τέλος είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι παρά το αυξημένο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για την τιτανία μικρής κοκκομετρίας (<150nm) και την χρήση της στην φωτοκατάλυση, τα αντηλιακά και τα κεραμικά υλικά στην ηλεκτρονική κ.α., η τιτανία της συγκεκριμένης κοκκομετρίας δεν θα επηρεάσει σημαντικά την αγορά της τιτανίας λόγω της χαμηλής ζήτησής της [33]. Χρήση τιτανίας γίνεται για πολλές εφαρμογές, για τις κύριες των οποίων γίνεται λόγος παρακάτω.

Παραπάνω από το 50% της παραγόμενης τιτανίας χρησιμοποιείται σε βαφές και επικαλύψεις. Τα σωματίδια του διοξειδίου του τιτανίου τα οποία έχουν βελτιστοποιηθεί σχετικά με το μέγεθός τους έχουν εξαιρετικές ιδιότητες κάλυψης, λάμψης και αντοχής στην χημική διάβρωση. Κύρια χρήση γίνεται για λευκές βαφές καθώς η τιτανία δεν απορροφάει σχεδόν καθόλου από το ορατό φως στο φάσμα από 380 έως 700 nm, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι το βέλτιστο μέγεθος των σωματιδίων της τιτανίας για χρήσεις σε βαφές είναι περίπου 250 nm [34]. Η τιτανία έχει έντονη ικανότητα να διαχέει τις προσπίπτουσες δέσμες φωτός μέσω τριών μηχανισμών: της επιφανειακής αντανάκλασης, της διάθλασης και της περίθλασης στους κρυστάλλους της [34]. Επικαλύψεις με τιτανία χρησιμοποιούνται σε διάφορες επιφάνειες όπως εξωτερικά και εσωτερικά κτιρίων, ξύλινα και μεταλλικά αντικείμενα καθώς και βιομηχανικό εξοπλισμό [32]. Στον τομέα των πλαστικών, χρήση τιτανίας γίνεται κυρίως για την προσθήκη αδιαφάνειας ενώ μερικές φορές για την αύξηση της αντοχής του πλαστικού στο φως [35]. Ακόμη χρήση τιτανίας γίνεται και στην παραγωγή μελανιών.

Η επόμενη κατηγορία χρήσης της τιτανίας είναι στον τομέα της παραγωγής και αποθήκευσης ενέργειας. Η χρήση της τιτανίας σε αυτήν την κατηγορία έχει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον. Η νανοτιτανία αποτελεί το κύριο ημιαγώγιμο υλικό για χρήση σε φωτοβολταϊκά τύπου DSSCs (dye-sensitized solar cells) τα οποία παρουσιάζουν υψηλή επίδοση και φαίνεται ότι το κόστος παραγωγής μπορεί να είναι χαμηλό [36, 37, 38, 39, 40]. Ακόμη η τιτανία συναντάται πειραματικά στην παραγωγή υδρογόνου μέσω του μηχανισμού της φωτοκατάλυσης ο οποίος θα αναλυθεί παρακάτω. Παρά τα διάφορα πλεονεκτήματα της χρήσης της τιτανίας για φωτοκαταλυτική παραγωγή υδρογόνου φαίνεται πως σαν μέθοδος δεν είναι αρκετά αποδοτική

για να χρησιμοποιηθεί βιομηχανικά. Τέλος για χρήση στην αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας, το  $\text{TiO}_2$  αποτελεί υλικό το οποίο θα μπορούσε να αντικαταστήσει ανθρακώδεις ανόδους καθώς παρουσιάζει διάφορα πλεονεκτήματα όπως το κόστος, η ασφάλεια και η χαμηλή τοξικότητα [41, 42].

Η νανοτιτανία ακόμη χρησιμοποιείται για την κατασκευή αυτοκαθαριζόμενων και αντιβακτηριακών υλικών [43, 44, 45], ως συστατικό σε αντηλιακά σε ποσοστό από 2 έως 15% καθώς εμποδίζει τις UVA και UVB ακτινοβολίες που εκπέμπονται από τον ήλιο και για την καταπολέμηση του καρκίνου στις μεθόδους PDT (photodynamic therapy) και SDT (sonodynamic therapy).

Η τιτανία είναι ημιαγωγός τύπου η και στην φύση συναντάται κυρίως στις κρυσταλλικές μορφές: ανατάσης και ρουτίλιο. Πρόκειται για δύο τετραγωνικές δομές στα οποία τα άτομα του τιτανίου περιβάλλονται από 6 ιόντα οξυγόνου σχηματίζοντας ένα οκτάεδρο. Το ενεργειακό χάσμα του ρουτίλιου και του ανατάσης είναι περίπου 3.0 eV και 3.2 eV, αντίστοιχα. Προκειμένου να ενεργοποιηθούν φωτοκαταλυτικά χρειάζεται να απορροφήσουν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρότερη από 413 nm για τον ανατάσης και μικρότερη από 387 nm για το ρουτίλιο. Παρά το γεγονός ότι το ρουτίλιο είναι δυνατόν να απορροφήσει μεγαλύτερο μέρος του ορατού φάσματος, ο ανατάσης είναι φωτοκαταλυτικά πιο ενεργός [46].

Οι διάφορες μορφολογίες της νανοτιτανίας παρουσιάζουν διαφορετικές αναλογίες επιφάνειας-όγκου και προσανατολισμό, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες και κατ'επέκταση οι διάφορες εφαρμογές τους. Οι μορφολογίες της νανοτιτανίας (<100 nm) μπορούν να χωριστούν σε 3 διαφορετικές κατηγορίες: τις σφαιρικές, τις επιμήκεις και τις επίπεδες. Οι σφαιρικές συναντώνται κυρίως στην ηλεκτρονική, στην θεραπεία PDT, σε αισθητήρες, στην κατάλυση και σε αντιμικροβιακές εφαρμογές. Οι επιμήκεις σε μικρομηχανικά συστήματα, οπτικούς αισθητήρες, σε τεχνολογίες απεικόνισης κ.α.. Τέλος οι επίπεδες μορφολογίες της τιτανίας συναντώνται σε συσκευασίες, επικαλύψεις και εγχειρήσεις ως υλικά κάλυψης πληγών [47]. Οι διαστάσεις των νανοσωματιδίων της τιτανίας επηρεάζουν τον βαθμό κρυσταλλικότητας, την διέγερση των ηλεκτρονίων, το είδος των εκτιθέμενων κρυσταλλικών επιπέδων και το είδος των διεγερμένων φορτίων τα οποία στην συνέχεια καθορίζουν τις αναγωγικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων [48].

Η απορρόφηση φωτός στην τιτανία βασίζεται κυρίως στην άμεση μετάβαση από ζώνη σε ζώνη όταν το φωτόνιο έχει ενέργεια ίση με το ενεργειακό χάσμα [49]. Η απορρόφηση φωτονίων κατάλληλης ενέργειας έχει ως αποτέλεσμα την διέγερση του διοξειδίου του τιτανίου και την δημιουργία διεγερμένων ηλεκτρονίων ( $e^-$ ) στη ζώνη αγωγιμότητας και θετικών οπών ( $h^+$ ) στη ζώνη σθένους. Το ζεύγος ηλεκτρονίων και θετικών οπών είναι πιθανό να επανασυνδεθεί ή να μετακινηθεί στην επιφάνεια και να συμβεί μεταφορά ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια.

Σε φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, το ζεύγος ( $e^-/h^+$ ) προκαλεί αντιδράσεις αναγωγής στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ . Ο συγκεκριμένος μηχανισμός αποτελεί την βάση σε εφαρμογές όπως είναι η φωτοκαταλυτική διάσπαση οργανικών ρύπων, φωτοκαταλυτική σύνθεση, θεραπεία PDT, και υπερυδροφιλικές επιφάνειες.

Η εξίσωση 3.1 περιγράφει το στάδιο απορρόφησης του φωτός και τη συνεπακόλουθη δημιουργία διεγερμένων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και θετικών οπών στη ζώνη σθένους. Το στάδιο αυτό συμβαίνει μέσα σε μερικά femtoseconds.



Το μόριο  $O_2$  εγκλωβίζει ηλεκτρόνια στην διεπιφάνεια δημιουργώντας έτσι ισχυρά οξειδωτικά μέσα όπως υδροξυλικές και υπεροξειδικές ρίζες μέσω αναγωγής όπως φαίνεται στις εξισώσεις:



Ακόμα υδροξυλικές ρίζες μπορούν να δημιουργηθούν μέσω οξείδωσης του νερού όπως φαίνεται στην αντίδραση:



Οι υδροξυλικές και υπεροξειδικές ρίζες, μαζί με το μονοατομικό οξυγόνο και τις θετικές οπές παίζουν κύριο ρόλο σε εφαρμογές οξειδωτικής διάσπασης και φωτοκαταλυτικής σύνθεσης [50].

## 1.8. Ανθρακικός Άργυρος ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ )

Τα τελευταία χρόνια, οι ημιαγωγοί φωτοκαταλύτες έχουν κινήσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας ως μία λύση της παγκόσμιας ενεργειακής έλλειψης καθώς και του καθαρισμού ρύπων από το περιβάλλον [51]. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μεταξύ των διαφόρων ημιαγώγιμων φωτοκαταλυτικών υλικών, το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) είναι ο πιο διαδεδομένος φωτοκαταλύτης για την αφαίρεση επιβλαβών ουσιών καθώς βρίσκεται σε αφθονία, έχει χαμηλή τιμή και είναι χημικά σταθερό και μη-τοξικό [52]. Βέβαια, το  $\text{TiO}_2$  παρουσιάζει ένα μεγάλο μειονέκτημα το οποίο είναι το μεγάλο ενεργειακό χάσμα ( $\sim 3,2$  eV) περιορίζοντας έτσι την ενεργοποίησή του, η οποία μπορεί να γίνει μόνο με υπεριώδη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (ένα μικρό ποσοστό του φάσματος του ηλιακού φωτός, 2-4%). Επομένως, η έρευνα πάνω στην κατασκευή ημιαγώγιμων φωτοκαταλυτικών υλικών με ενεργειακό χάσμα που αντιστοιχεί στην ενέργεια του ορατού φωτός αποτελεί κύρια τάση στον τομέα της φωτοκατάλυσης. Ως τώρα έχουν αναπτυχθεί μια σειρά από φωτοκαταλύτες που ενεργοποιούνται από το ορατό φως όπως  $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ ,  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ZnS-CuInS}_2\text{-AgInS}_2$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , graphene oxide (GO)- $\text{TiO}_2$  κτλ. Μεταξύ αυτών είναι και ο ανθρακικός άργυρος ο οποίος φαίνεται να έχει ιδιαίτερα καλές φωτοκαταλυτικές ιδιότητες [53].

Ο ανθρακικός άργυρος ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) είναι ένας θερμικά ασταθής ημιαγωγός, για τον οποίο έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι ενώ ενεργοποιείται φωτοκαταλυτικά από το ορατό φως, παρουσιάζει χαμηλή σταθερότητα λόγω της φωτό-διάβρωσης η οποία προκαλεί την απενεργοποίησή του [54]. Το φαινόμενο της φωτό-διάβρωσης κατά την διαδικασία της φωτοκατάλυσης παρατηρείται ως πρόβλημα και σε άλλους φωτοκαταλύτες με βάση τον άργυρο ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ , κ.α.) [55]. Ακόμη τα υλικά με βάση τον άργυρο είναι γνωστά για την αντιβακτηριδιακή τους δράση. Υπό αυτό το πλαίσιο, στην Αρχαία Ελλάδα ήταν σύνηθες η τοποθέτηση νομισμάτων από άργυρο μέσα στο νερό για την αποφυγή ανάπτυξης βακτηρίων [56]. Επομένως είναι πιθανόν να μπορούν να κατασκευαστούν υλικά με βάση τον άργυρο τα οποία θα εκμεταλλεύονται τις αντιβακτηριδιακές μαζί με τις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες.

Η αποσύνθεση του  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  σε μεταλλικό  $\text{Ag}$  λαμβάνει χώρα με ενδιάμεσο προϊόν το οξείδιο του αργύρου,  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Πειραματικά έχει παρατηρηθεί η αντιστρεπτή μετατροπή σε θερμοκρασία περίπου 475 K μέσω της μεθόδου της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (differential thermal analysis, DTA). Μέσω της μεθόδου XRD έχουν αναγνωριστεί δύο υψηλής θερμοκρασίας κρυσταλλικές φάσεις του  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  οι οποίες εμφανίζονται πριν την αποσύνθεση του  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , σε  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Αυτή που παρατηρείται σε υψηλότερη θερμοκρασία ονομάζεται  $\alpha$ -φάση ή  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , ενώ αυτή που εμφανίζεται σε χαμηλότερη  $\beta$ -φάση ή  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Η κρυσταλλική φάση του  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  σε θερμοκρασία δωματίου είναι μονοκλινική και συμβολίζεται είτε ως  $m$ - $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  είτε ως  $lt$ - $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (από τις λέξεις monoclinic και low temperature), η  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  είναι εξαγωνική και εμφανίζεται σε θερμοκρασία 476 K, η  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  είναι τριγωνική και σταθεροποιείται σε θερμοκρασία 453 K. Κύρια χαρακτηριστικά των τριών κρυσταλλικών φάσεων καθώς και του  $\text{Ag}_2\text{O}$  δίνονται στην Εικόνα 1.8.1.. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η κρυσταλλική φάση  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  εμφανίζεται μόνο ψύχοντας τον  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  από υψηλότερη θερμοκρασία που έχει γίνει πλήρης μετατροπή σε  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  και δεν παρατηρείται μετατροπή της  $m$ -  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  σε  $\beta$ -  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  κατά την θέρμανση [57].

**Table 1.** Crystallographic Data for the Three Phases of  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Ag}_2\text{O}$ 

	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	$\beta\text{-Ag}_2\text{CO}_3$	$\alpha\text{-Ag}_2\text{CO}_3$	$\text{Ag}_2\text{O}$
temp [K]	295	453	476	623
fw [g/mol]	275.75	275.75	275.75	231.74
space group	$P2_1/m$	$P31c$	$P62m$	$Pn\bar{3}m$
$a$ [Å]	4.8521(2)	9.1716(4)	9.0924(4)	4.7306(2)
$b$ [Å]	9.5489(4)	9.1716(4)	9.0924(4)	4.7306(2)
$c$ [Å]	3.2536(1)	6.5176(3)	3.3249(1)	4.7306(2)
$\alpha$ [deg]	90	90	90	90
$\beta$ [deg]	91.9713(3)	90	90	90
$\gamma$ [deg]	90	120	120	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	150.66	474.80	238.05	105.87
$Z$	2	6	3	2
calcd density [g cm <sup>-3</sup> ]	6.079	5.786	5.770	7.270
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ] (60% packing)	≈25	≈24	≈24	≈35
capillary diameter [mm]	0.7	0.7	0.7	0.7
$2\Theta$ range [deg]	1.0–49.0	2.0–40.1	2.0–35.0	5.12–23.51
step size [deg $2\Theta$ ]	0.003	0.003	0.003	0.003
wavelength [Å]	0.49121(2)	0.49121(2)	0.49121(2)	0.49121(2)
$\text{fwhm}_{\text{min}}$ [deg $2\Theta$ ]	0.0106	0.0109	0.0113	0.0101
$R\text{-p}$ [%] <sup>a</sup>	7.9	5.5	5.5	15.3
$R\text{-wp}$ [%]	10.0	8.0	7.6	19.4
$R\text{-}F^2$ [%]	7.5	9.6	6.9	3.1

<sup>a</sup>  $R\text{-P}$ ,  $R\text{-wp}$ , and  $R\text{-}F^2$  refer to the Rietveld criteria of fit for profile, weighted profile, and Bragg  $R$ -value, respectively, defined in ref 27. Unit cell parameter esd's are calculated from esd on wavelength. See also ref 28.

Εικόνα 1.8. 1: : Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των τριών φάσεων του  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  και του  $\text{Ag}_2\text{O}$  [57].

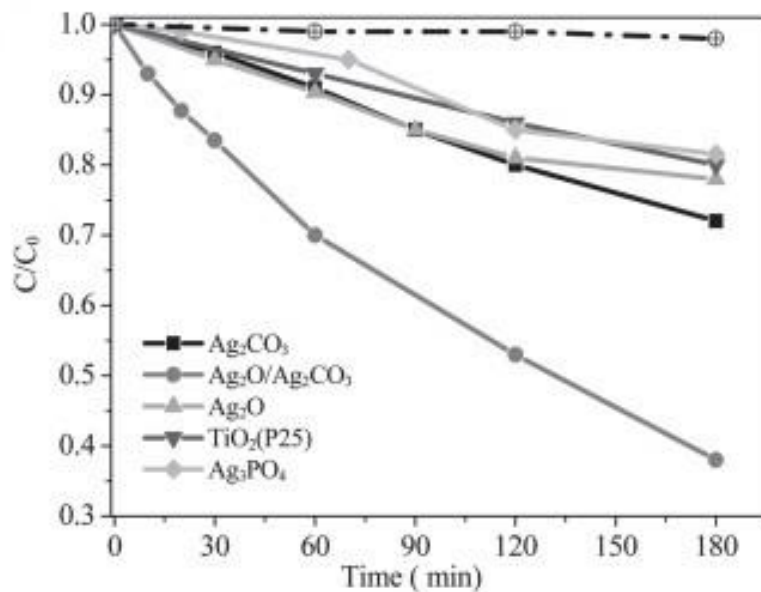
Το ενεργειακό χάσμα του  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  υπολογίζεται περίπου 2.5 eV. Συγκεκριμένα το πάνω μέρος της ζώνης σθένους και το κάτω μέρος της ζώνης αγωγιμότητας υπολογίζεται πως είναι 2.77 και 0.27 eV αντίστοιχα. Στον Πίνακα 1.8.1. παρουσιάζεται το ενεργειακό χάσμα, η ειδική επιφάνεια και η σταθερά ρυθμού της φωτοκαταλυτικής αποσύνθεσης της φαινόλης.

Πίνακας 1.8. 1: Σημαντικά χαρακτηριστικά του ανθρακικού αργύρου [53].

	$S$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] <sup>1)</sup>	$E_g$ [eV] <sup>2)</sup>	$K$ [min <sup>-1</sup> ] <sup>3)</sup>
$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	2	2.5	0.0020

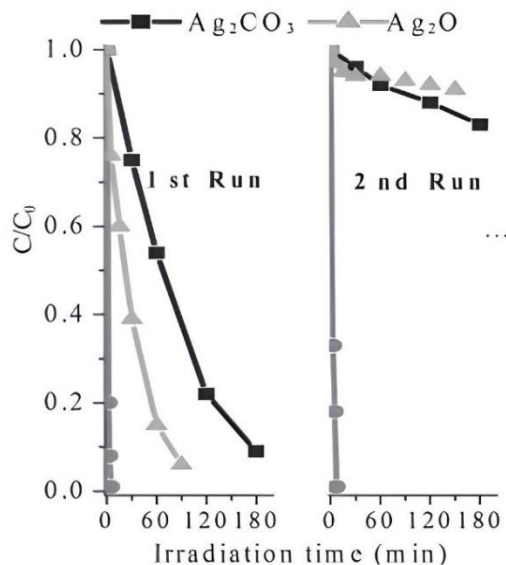
<sup>1)</sup>ειδική επιφάνεια BET, <sup>2)</sup>ενεργειακό χάσμα, <sup>3)</sup>σταθερά ρυθμού ψευδο α-τάξης

Ακόμη έχει γίνει πειραματική σύγκριση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας μεταξύ του  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  και του  $\text{TiO}_2$  [53]. Η σύγκριση έγινε μέσω της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της φαινόλης και στην Εικόνα 1.8.2 παρουσιάζεται γραφικά αυτή η σύγκριση. Παρατηρείται ότι σε χρονικό διάστημα 180 λεπτών η χρήση του  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ως φωτοκαταλύτη παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερη διάσπαση του ρύπου.



Εικόνα 1.8. 2: Σύγκριση διαφόρων φωτοκαταλυτών μέσω φωτοκαταλυτικής διάσπασης της φαινόλης [53].

Ακόμη στην ίδια έρευνα έγινε σύγκριση της δραστηριότητας του φωτοκαταλύτη Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (και του Ag<sub>2</sub>O) ανάμεσα σε δύο κύκλους αντίδρασης [53]. Αρχικά έγινε φωτοκαταλυτική διάσπαση της ηλιανθίνης και έπειτα ανακτήθηκαν οι δύο φωτοκαταλύτες και επαναλήφθηκε η ίδια αντίδραση. Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.8.3. και παρατηρείται ραγδαία πτώση της δραστηριότητας των φωτοκαταλυτών η οποία αποδίδεται στον σχηματισμό μεταλλικού αργύρου.



Εικόνα 1.8. 3: Σύγκριση της δραστηριότητας των φωτοκαταλυτών Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και Ag<sub>2</sub>O ανάμεσα στον πρώτο και δεύτερο κύκλο φωτοκαταλυτικής αντίδρασης [53].

## 1.9. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

### 1.9.1. Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους–Ορατού (UV-Vis)

Τα φασματοσκοπικά όργανα εκμεταλλεύονται τους μηχανισμούς με τους οποίους τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα αλληλεπιδρούν με την ύλη (αντανάκλαση, διάθλαση, απορρόφηση, φθορισμός, σκέδαση και συντονισμός). Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι χημικής ανάλυσης, στις οποίες ανήκει η φασματοφωτομετρία UV-Vis, έχουν ευρεία χρήση σε προβλήματα για την επίλυση διαφόρων προβλημάτων, τα οποία σχετίζονται με τη δομή, την κινητική των αντιδράσεων, την ταυτοποίηση, την ποσοτική ανάλυση διαφόρων ενώσεων, κ.α.. Σαν μέθοδοι παρουσιάζουν τα εξής πλεονεκτήματα [58, 59]:

- Έχουν χαμηλό κόστος διαδικασίας
- Η απαιτούμενη ποσότητα δείγματος είναι μικρή
- Αποτελούν μη καταστροφικές μεθόδους
- Έχουν μεγάλη ακρίβεια και ευαισθησία
- Οι μετρήσεις γίνονται σε μικρό χρονικό διάστημα
- Είναι κατάλληλες για μεγάλο εύρος ουσιών

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μακροσκοπικά συμπεριφέρεται σαν κύμα, ενώ σε ατομικό και μοριακό επίπεδο παρουσιάζει σωματιδιακές ιδιότητες, σαν φωτόνια με διακριτά πακέτα ενέργειας η οποία υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$E = h \cdot \nu$$

(10)

Όπου:

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s (η σταθερά του Planck)}$$

$\nu$ : η συχνότητα

Το γινόμενο της συχνότητας  $\nu$  και του μήκους κύματος,  $\lambda$ , της ακτινοβολίας ισούται με την ταχύτητα  $c$ :

$$c = \lambda \cdot \nu$$

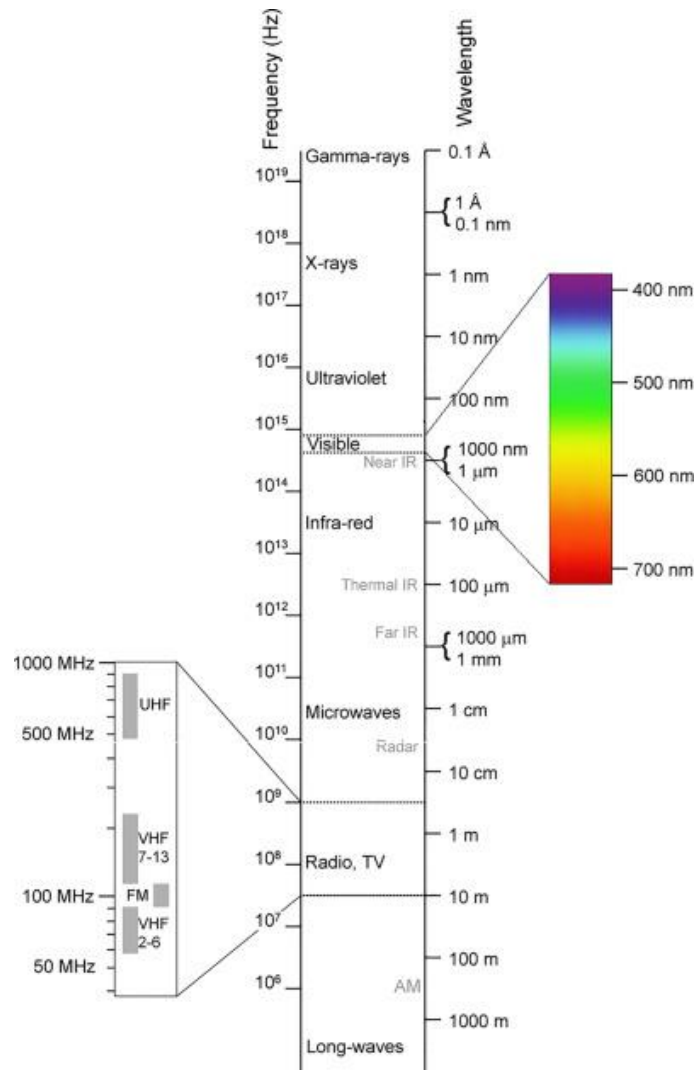
(11)

Η ταχύτητα του φωτός στο κενό ισούται με  $3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ . Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ανάλογα με το μήκος κύματος εκπομπής της χωρίζεται σε: X-rays (0.01 έως 10 nm), υπεριώδες (από 10 έως 400 nm), ορατό (από 400 έως 780 nm), εγγύς υπέρυθρο (NIR) (από 700 έως 2500 nm) και το υπέρυθρο (IR) (από 2500 έως 100.000 nm). Στην Εικόνα 1.9.1.



φαίνονται όλες οι κατηγορίες της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ανάλογα με το μήκος κύματος [59].

Όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία επιδρά πάνω σε ένα άτομο, αυτό απορροφά ενέργεια και είναι πλέον σε μία διεγερμένη κατάσταση. Η διεγερση αυτή στο άτομο ή σε μόρια της ύλης μεταφράζεται ως ηλεκτρονιακές διεγέρσεις, διεγέρσεις πυρήνων, αλλαγές στην περιστροφή και την δόνηση των μορίων. Αυτά επιστρέφουν στην αρχική τους κατάσταση εκπέμποντας ένα φάσμα συχνοτήτων ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.



Εικόνα 1.9. 1: Κατηγοριοποίηση των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων ανάλογα με το μήκος κύματος.

Προκειμένου να λάβει χώρα η απορρόφηση της ακτινοβολίας, τα φωτόνια που προσκρούουν πρέπει να έχουν ενέργεια ίση με αυτή που χρειάζεται για να προκληθεί μια



κβαντισμένη ενεργειακή μεταβολή. Η ενεργειακή μεταβολή μεταξύ της τελικής κατάστασης ( $E_2$ ) και της αρχικής κατάστασης ( $E_1$ ) δίνεται από την εξίσωση (12):

$$E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

(12)

Όπου:

E: η ενέργεια

$E_1$ : η ενέργεια στην αρχική κατάσταση

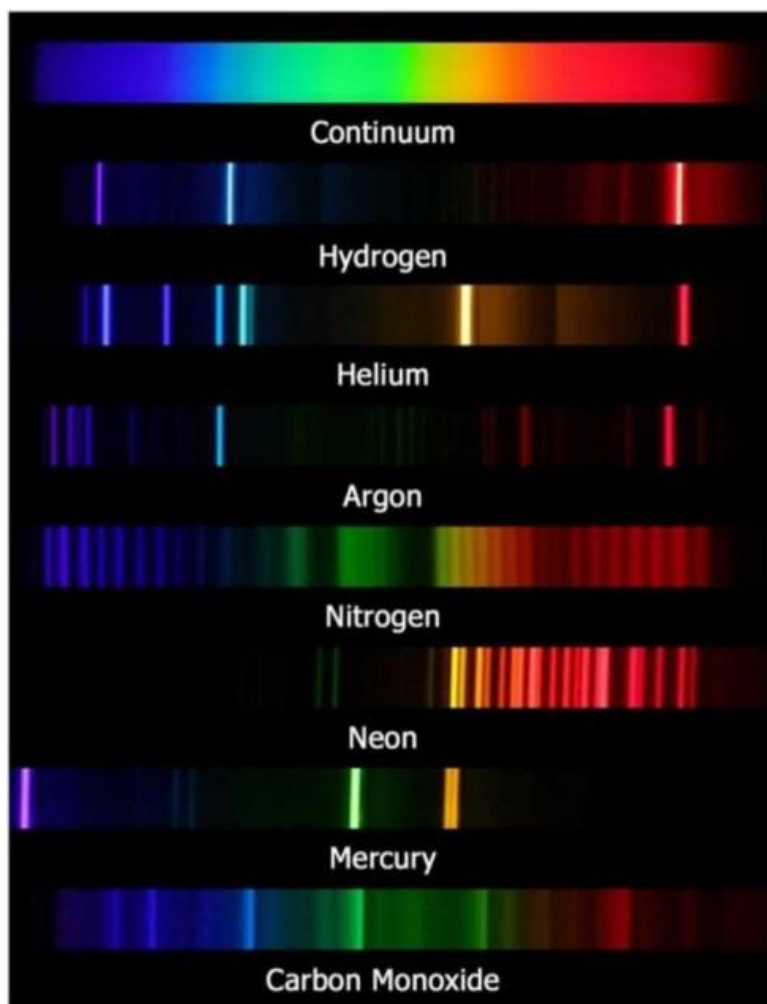
$E_2$ : η ενέργεια στην τελική κατάσταση

h: η σταθερά του Planck

$\nu$ : η συχνότητα της ακτινοβολίας που εκπέμπεται ή απορροφάται

$\lambda$ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας

Το λευκό φως, το οποίο προκύπτει για παράδειγμα από τις λάμπες πυρακτώσεως, ακτινοβολεί ένα συνεχές φάσμα με όλες τις συχνότητες. Τα άτομα, τα χημικά στοιχεία και ουσίες εκπέμπουν ένα μη συνεχές φάσμα φωτός γραμμικό ή σε ταινίες (bands) το οποίο αντιστοιχεί σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος (βλ. Εικόνα 1.9.2.). Όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία περνά μέσα από ένα διαφανές μέσο, το μέσο απορροφά μέρος από το φως. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που εξέρχεται από το μέσο αποτελείται από μαύρες γραμμές οι οποίες αντιστοιχούν στα μήκη κύματος που απορροφήθηκαν. Τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής είναι συμπληρωματικά. Τα μήκη κύματος που εκπέμπονται αντιστοιχούν στα μήκη κύματος που απορροφήθηκαν στο φάσμα απορρόφησης.



Εικόνα 1.9. 2: Χαρακτηριστική εκπομπή σε ταινίες μερικών ουσιών.

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι βασίζονται στην ακτινοβολία δοκιμίων με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, ηλεκτρόνια, ιόντα και μαγνητικά κύματα και έπειτα την ανίχνευση της ακτινοβολίας που εκπέμπει το δοκίμιο. Το φάσμα εκπομπής είναι χαρακτηριστικό για κάθε άτομο και τα αναλυτικά όργανα εκμεταλλεύονται αυτή την ιδιότητα για ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις. Η ροή της ακτινοβολίας είναι συνεχής μέχρι η συχνότητα να φτάσει την τιμή που χρειάζεται για να προκληθεί μία κβαντισμένη ενεργειακή μεταβολή. Όταν η συχνότητα αντιστοιχεί σε μία μετάπτωση μεταξύ δύο ενεργειακών επιπέδων, μία κβαντισμένη ποσότητα ενέργειας απορροφάται/εκπέμπεται, και η συγκεκριμένη συχνότητα εξαφανίζεται από το φάσμα απορρόφησης.

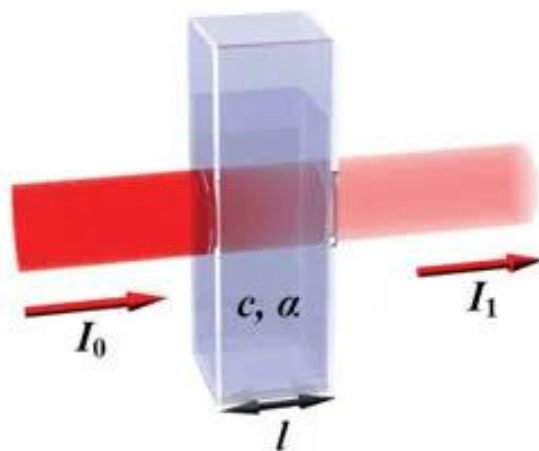
Το εύρος του φάσματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην μέθοδο της Φασματοσκοπίας Απορρόφησης Υπεριώδους–Ορατού (Ultraviolet-Visible Spectroscopy, UV-Vis) είναι από 100 έως 800 nm, συνήθως όμως δεν χρησιμοποιείται ολόκληρο το φάσμα του υπεριώδους αλλά η οργανολογία περιορίζεται στο εγγύς υπεριώδες (190 έως 380 nm). Ακόμη δεν χρησιμοποιείται ολόκληρο το φάσμα του ορατού αλλά το φάσμα από 380 έως 750 nm.

Επομένως η συνήθης οργανολογία περιορίζεται στο φάσμα από 190 έως 750 nm. Η αξιοποίηση του άπω υπεριώδους (100 έως 190 nm) φάσματος δεν είναι δυνατή καθώς για τιμές κάτω από τα 190 nm προκύπτει απορρόφηση από [58]:

- ❖ το διοξείδιο του πυριτίου (χαλαζίας), υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένες οι κυψελίδες στις οποίες τοποθετείται συνήθως το δοκίμιο.
- ❖ το ατμοσφαιρικό οξυγόνο.

Η ενέργεια σε αυτή τη περιοχή του φάσματος είναι μεγαλύτερη από αυτήν στο υπέρυθρο προκαλώντας έτσι, πέρα από μεταβολές δονήσεων και περιστροφών αλλά και μεταπτώσεις ηλεκτρονίων.

Η δυνατότητα της φασματοφωτομετρίας UV-Vis να δίνει ποσοτικές μετρήσεις στηρίζεται στο ότι η απορρόφηση της ακτινοβολίας εξαρτάται από την ποσότητα της ουσίας που απορροφά την ακτινοβολία. Ο νόμος Beer-Lambert δίνει αυτήν την σχέση ανάμεσα στην απορρόφηση και την ποσότητα της ουσίας μέσα σε ένα διάλυμα. Στην Εικόνα 1.9.3. απεικονίζεται μία κυψελίδα η οποία περιέχει διάλυμα μιας ουσίας, μέσα από την οποία διέρχεται ακτινοβολία αρχικής έντασης  $I_0$  και εξέρχεται ακτινοβολία  $I$ .



Εικόνα 1.9. 3: Ακτινοβολία διερχόμενη από μία κυψελίδα η οποία περιέχει κάποιο διάλυμα χημικής ουσίας.

Σύμφωνα με τον νόμο Beer-Lambert ισχύει [58]:

$$I = I_0 e^{-acl}$$

(13)

Όπου:

I: η ένταση της ακτινοβολίας στην έξοδο

$I_0$ : η αρχική ένταση της ακτινοβολίας

$l$ : η διαδρομή που διανύει η ακτινοβολία μέσα στο διάλυμα

$C$ : η συγκέντρωση

$\alpha$ : ο συντελεστής απορρόφησης\*

\*ο συντελεστής απορρόφησης  $\alpha$  εξαρτάται από το μόριο ή ιόν που απορροφά σε ορισμένο διαλύτη και από τη συχνότητα της ακτινοβολίας

Η εξίσωση (13) μετασχηματίζεται σε λογαριθμική μορφή:

$$\log \frac{I_0}{I} = -\epsilon C l \quad (14)$$

Το  $\epsilon$  είναι ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης (molar absorption coefficient) και συνδέεται με το συντελεστή απορρόφησης  $\alpha$  μέσω της σχέσης (15):

$$\epsilon = \frac{\alpha}{2.303} \quad (15)$$

Το γινόμενο  $\epsilon \cdot C \cdot l$  ονομάζεται απορρόφηση  $A$  (absorbance)

$$A = \epsilon C l \quad (16)$$

Ο λόγος  $\frac{I}{I_0}$  ονομάζεται διαπερατότητα  $T$ .

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (17)$$

Από τις σχέσεις (14) και (17) προκύπτει ότι:

$$A = -\log T \quad (18)$$

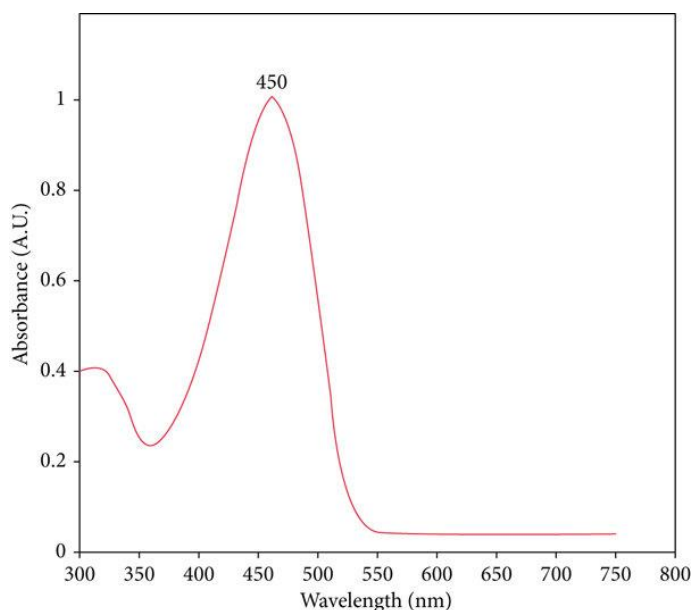
Ο νόμος Beer-Lambert ισχύει όταν:

1. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μονοχρωματική
2. Τα χημικά είδη που απορροφούν δρουν ανεξάρτητα στη διαδικασία απορρόφησης
3. Η απορρόφηση συμβαίνει σε έναν όγκο ομοιόμορφης διατομής
4. Η ενεργειακή υποβάθμιση είναι γρήγορη

## 5. Το διάλυμα είναι αραιό

Η γραφική απεικόνιση της απορρόφησης ενός διαλύματος σε σχέση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας δίνει το φάσμα απορρόφησης της διαλυμένης ουσίας. Το μήκος κύματος στο οποίο παρατηρείται το μεγαλύτερο ποσοστό απορρόφησης, ονομάζεται μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης και συμβολίζεται με  $\lambda_{\max}$ . Η τιμή του  $\lambda_{\max}$  είναι χαρακτηριστική της ουσίας, και πάνω σε αυτή βασίζονται οι ποιοτικές αναλύσεις της μεθόδου. Το εμβαδόν της κορυφής του φάσματος σχετίζεται με τη ποσότητα της ουσίας και μας δίνει πληροφορίες για τη ποσότητα της ουσίας μέσα στο διάλυμα. Στην Εικόνα 1.9.4. απεικονίζεται ένα χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης.

Γενικά η φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους ορατού είναι μία μη καταστροφική και σχετικά οικονομική μέθοδος η οποία είναι σε θέση να αναλύσει μεγάλο εύρος ουσιών με μεγάλη ακρίβεια σε μικρο χρονικό διάστημα. Παρουσιάζει βέβαια και μερικά μειονεκτήματα καθώς οι αναλύσεις δεν είναι επιτόπιες (ex situ) διακινδυνεύοντας έτσι να επηρεαστούν τα αποτελέσματα της ανάλυσης κατά την μεταφορά στο όργανο. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι η ερμηνεία φασμάτων απορρόφησης για μείγμα πολλών ουσιών σε ένα διάλυμα είναι δύσκολη.



Εικόνα 1.9. 4: Φάσμα απορρόφησης διαλελυμένης ουσίας σε διάλυμα που παρουσιάζει μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης  $\lambda_{\max}$  στα 450 nm.

### 1.9.2. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope)

Οι αρχές λειτουργίας των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων (electron microscope) είναι παρόμοιες με αυτές του οπτικού μικροσκοπίου με την κύρια και πιο σημαντική διαφορά τους να είναι η πηγή. Συγκεκριμένα το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί το ορατό φως ως πηγή ενώ ένα

ηλεκτρονικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων. Από τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια μπορεί να προκύψουν εικόνες πολύ υψηλότερης ανάλυσης σε σχέση με το οπτικό μικροσκόπιο καθώς τα ηλεκτρόνια έχουν μικρότερο μήκος κύματος σε σχέση με τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα του ορατού φωτός. Επίσης τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια έχουν δυνατότητα να μεγεθύνουν την εικόνα σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό επιτυγχάνοντας μεγέθυνση από 90 έως 800.000 φορές σε σχέση με το οπτικό μικροσκόπιο που μπορεί να μεγεθύνει την εικόνα από 10 έως 200 φορές. Στα οπτικά μικροσκόπια η μεγέθυνση επιτυγχάνεται με αλλαγή των φακών ενώ στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια η μεγέθυνση είναι συνεχόμενη χωρίς ανάγκη αλλαγής μέρους του οργάνου [60].

Το SEM είναι ένα ευέλικτο και προηγμένο όργανο το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως για την παρατήρηση επιφανειακών φαινομένων σε διάφορα υλικά. Υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια προσκρούουν πάνω στο δοκίμιο και μετέπειτα τα ηλεκτρόνια και οι ακτίνες X που προκύπτουν συλλέγονται και αναλύονται. Αυτά δίνουν πληροφορίες για την τοπογραφία, την μορφολογία, την σύσταση, τον προσανατολισμό των κόκκων, την κρυσταλλογραφία κ.α. Η μορφολογία αναφέρεται στο σχήμα και το μέγεθος, ενώ η τοπογραφία στα χαρακτηριστικά της επιφάνειας δηλαδή την υφή, αν είναι τραχιά ή ομαλή. Ακόμη η σύσταση αναφέρεται στην χημική σύσταση, δηλαδή στα χημικά στοιχεία και ουσίες που αποτελούν το υλικό, ενώ η κρυσταλλογραφία στην διάταξη των ατόμων του υλικού στον χώρο. Το SEM αποτελεί το κυρίαρχο σύστημα το οποίο μπορεί να παράξει μία λεπτομερή εικόνα ενός μορίου σε υψηλή ποιότητα και με χωρική ευκρίνεια 1 nm [61]. Γίνεται κατανοητό ότι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο πολλαπλών σκοπών το οποίο είναι σε θέση να εξετάσει και να αναλύσει υλικά με μεγάλη ακρίβεια.

Τα δοκίμια θα πρέπει να είναι ηλεκτρικά αγωγιμα προκειμένου να αποφευχθεί υπερφόρτωση στην επιφάνεια η οποία στην συνέχεια θα επιφέρει υπερβολική φωτεινότητα και κακής ποιότητας εικόνες. Επομένως, προκειμένου να λυθεί αυτό το πρόβλημα για τα μη αγωγιμα υλικά, αυτά επικαλύπτονται με ένα λεπτό στρώμα άνθρακα ή μετάλλου (για παράδειγμα χρυσού ή λευκόχρυσου) το οποίο αντανάκλα τα ηλεκτρόνια και παρέχει μία αγωγιμη επιφάνεια για αυτά [62].

Τα πρωτογενή ηλεκτρόνια με τα οποία η πηγή ακτινοβολεί το δοκίμιο παρέχουν αρκετή ενέργεια στα ηλεκτρόνια των ατόμων του δοκιμίου έτσι ώστε να απελευθερωθούν ως δευτερογενή ηλεκτρόνια. Έπειτα τα δευτερογενή ηλεκτρόνια συλλέγονται διαδοχικά από κάθε σημείο του δείγματος που ακτινοβολείται κατά τη σάρωση και έτσι σχηματίζεται μια εικόνα. Η πιο βασική προϋπόθεση για την ομαλή λειτουργία του μικροσκοπίου SEM είναι η δημιουργία κενού στην στήλη προκειμένου να αποφευχθούν αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων με τα μόρια της ατμόσφαιρας. Επιπρόσθετα, τα πρωτογενή ηλεκτρόνια τα οποία παράγονται και εκπέμπονται από την πηγή επιταχύνονται μέσω θέρμανσης ή εφαρμογής υψηλής ενέργειας στο εύρος των τιμών από 1 έως 40 keV [62]. Τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια εστιάζονται σε μία μονοχρωματική δέσμη (με μέγιστη διάμετρο 100 nm) από ηλεκτρομαγνητικούς φακούς. Η εστιασμένη πλέον δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με συγκεκριμένο μοτίβο. Όταν η πρωτογενής δέσμη ηλεκτρονίων πέσει πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, αυτή θα αλληλεπιδράσει με την περιοχή κοντά στην επιφάνεια αυτού με διάφορους τρόπους. Τα επιταχυνόμενα πρωτογενή ηλεκτρόνια έχουν σημαντική ποσότητα κινητικής ενέργειας, την οποία χάνουν κατά την πρόσκρουση μέσα στο δείγμα παράγοντας διάφορα σήματα από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το δείγμα [60].

Η σκέδαση των ηλεκτρονίων και ο όγκος που θα αλληλεπιδράσει η δέσμη ηλεκτρονίων στο δείγμα εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό, τη συγκέντρωση ατόμων του δείγματος που αναλύεται και την ενέργεια των ηλεκτρονίων που προσκρούουν πάνω στο δείγμα. Η αύξηση της ενέργειας των προσκρούομένων ηλεκτρονίων (δηλαδή η αύξηση της τάσης της ανόδου) θα αυξήσει τον όγκο αλληλεπίδρασης καθώς και την διαδικασία σκέδασης των ηλεκτρονίων. Αντίθετα, αν η συγκέντρωση των ατόμων και του ατομικού αριθμού ενός στοιχείου είναι υψηλή, τότε ο όγκος αλληλεπίδρασης και η σκέδαση θα είναι μικρή. Ομοίως, η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης ηλεκτρονίων πάνω στο δείγμα παίζει σημαντικό ρόλο στον όγκο αλληλεπίδρασης και στην σκέδαση των ηλεκτρονίων. Τα υλικά με υψηλότερο ατομικό αριθμό απορροφούν ή σταματούν περισσότερα ηλεκτρόνια και έτσι προκύπτει μικρότερος όγκος αλληλεπίδρασης. Ομοίως, αν εφαρμοστεί υψηλή τάση, θα παραχθούν ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας τα οποία θα διεισδύσουν σε μεγαλύτερο βάθος αυξάνοντας έτσι τον όγκο αλληλεπίδρασης. Επομένως, η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης ηλεκτρονίων, ο ατομικός αριθμός του υλικού που αναλύεται και η τάση της ανόδου είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τον όγκο που θα συμβεί η αλληλεπίδραση μέσα στο δείγμα [60].

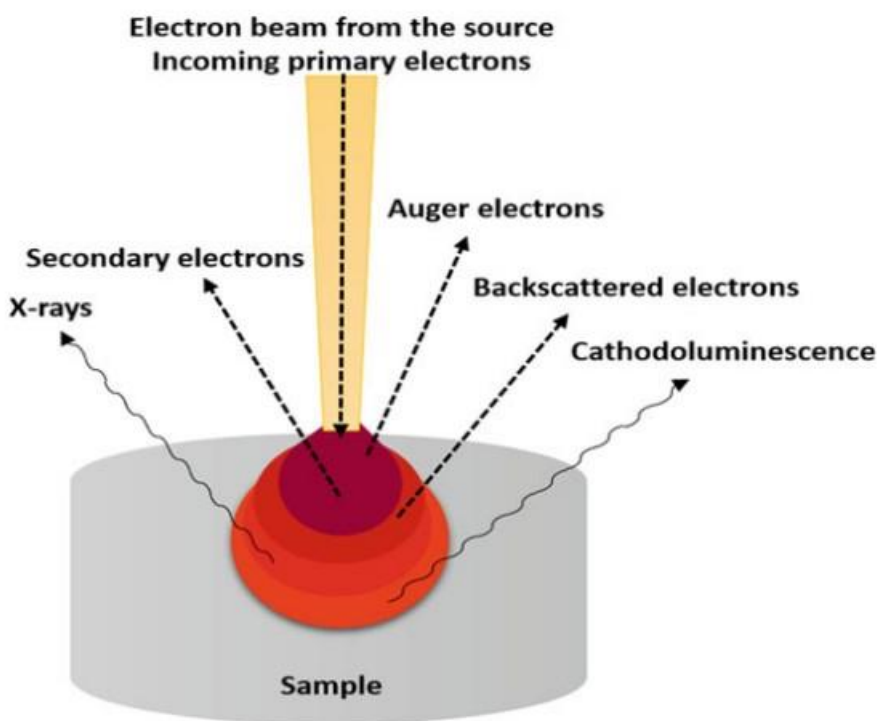
Το αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας είναι η εκπομπή διαφόρων σημάτων, λόγω της αλληλεπίδρασης του πεδίου Coulomb των προσκρούομένων ηλεκτρονίων με τους πυρήνες και τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δοκιμίου. Τέτοια σήματα μπορεί να είναι δευτερεύοντα ηλεκτρόνια (secondary electrons), οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electrons), φωτόνια (ακτίνες X, οι οποίες χρησιμεύουν για στοιχειακή ανάλυση) και ορατό φως (cathodoluminescence) [63]. Τα σήματα αυτά συλλέγονται από συλλέκτες ηλεκτρονίων (ανιχνευτές), και επεξεργάζονται από ένα υπολογιστικό πρόγραμμα το οποίο συνθέτει την επιθυμητή εικόνα. Ανάλογα με το σήμα που ανιχνεύεται (δευτερεύοντα ηλεκτρόνια, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια ή ακτίνες X) προκύπτουν διαφορετικές πληροφορίες για το δείγμα [62]. Οι δύο ομάδες ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση της εικόνας είναι τα δευτερεύοντα και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Από τα δύο, τα δευτερεύοντα θεωρούνται πιο σημαντικά, καθώς μέσω αυτών παίρνουμε πληροφορίες για την μορφολογία και την τοπογραφία της επιφάνειας του δείγματος, ενώ τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια υποδεικνύουν την αντίθεση ανάμεσα στις διάφορες φάσεις πολυφασικών δειγμάτων. Οι ακτίνες X δημιουργούνται από τις ελαστικές σκεδάσεις των ηλεκτρονίων της δέσμης ηλεκτρονίων με τα ηλεκτρόνια που είναι διαθέσιμα στα τροχιακά των ατόμων του δείγματος. Μετά από αυτό προκαλείται διέγερση των ηλεκτρονίων σε επίπεδα υψηλότερης ενέργειας. Όταν επιστρέφουν πίσω στα αρχικά επίπεδα ενέργειας, τα ηλεκτρόνια εκπέμπουν ακτίνες X, οι οποίες έχουν συγκεκριμένο μήκος κύματος ανάλογα με την διαφορά ενέργειας των δύο επιπέδων. Κάθε χημικό στοιχείο έχει χαρακτηριστικό μήκος κύματος που εκπέμπει. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η παραπάνω διαδικασία δεν καταστρέφουν το δείγμα και η παραγωγή ακτίνων X δεν προκαλεί μείωση στον όγκο του δοκιμίου, επομένως είναι δυνατόν το ίδιο δείγμα να αναλυθεί πολλές φορές.

Γενικά οι αλληλεπιδράσεις που μπορεί να συμβούν είναι είτε ελαστικές είτε ανελαστικές. Ανελαστικές είναι αυτές οι οποίες συμβαίνουν μεταξύ της δέσμης ηλεκτρονίων και του ηλεκτρικού πεδίου των ηλεκτρονίων των ατόμων του δείγματος. Στην ανελαστική σκέδαση η μεταφορά ενέργειας από τη δέσμη ηλεκτρονίων στα άτομα του δείγματος έχει ως αποτέλεσμα την πιθανή απομάκρυνση ηλεκτρονίων από το άτομο ως δευτερεύοντα ηλεκτρόνια τα οποία έχουν συνήθως ενέργεια μικρότερη από 50 eV. Τα κενά που δημιουργούνται από την εκπομπή

δευτερογενών ηλεκτρονίων συμπληρώνονται από μεγαλύτερης ενέργειας τροχιακά, παράγοντας έτσι ακτίνες Χ χαρακτηριστικού μήκους κύματος αυτής της ενεργειακής μετάπτωσης [64].

Ελαστικές σκεδάσεις είναι αυτές που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των πρωτογενών ηλεκτρονίων και του ηλεκτρικών πεδίων των πυρήνων των ατόμων του δείγματος. Λόγω αυτών των αλληλεπιδράσεων, η κατεύθυνση των πρωτογενών ηλεκτρονίων αλλάζει χωρίς να μεταβάλλεται σημαντικά η ενέργειά τους ( η μεταβολή της ενέργειας είναι συνήθως μικρότερη από 1 eV). Αν τα πρωτογενή ηλεκτρόνια ανατραπούν και γυρίσουν προς τα πίσω τότε ονομάζονται οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electrons), και έχουν ενέργεια η οποία συνήθως κυμαίνεται από 50 eV έως περίπου την αρχική ενέργεια των πρωτογενών ηλεκτρονίων.

Τα δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα απελευθερώνονται από διαφορετικό βάθος από το δείγμα, με αποτέλεσμα η ενέργειά τους παραμένει διαφορετική. Συγκεκριμένα τα δευτερογενή απελευθερώνονται από βάθος από περίπου 5 έως 50 nm, ενώ τα οπισθοσκεδαζόμενα από βάθος το οποίο είναι αρκετές φορές μεγαλύτερο [65]. Το παραπάνω φαινόμενο φαίνεται γραφικά στην Εικόνα 1.9.5.



Εικόνα 1.9. 5: Απεικόνιση της αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και των σημάτων που εκπέμπονται από αυτήν.

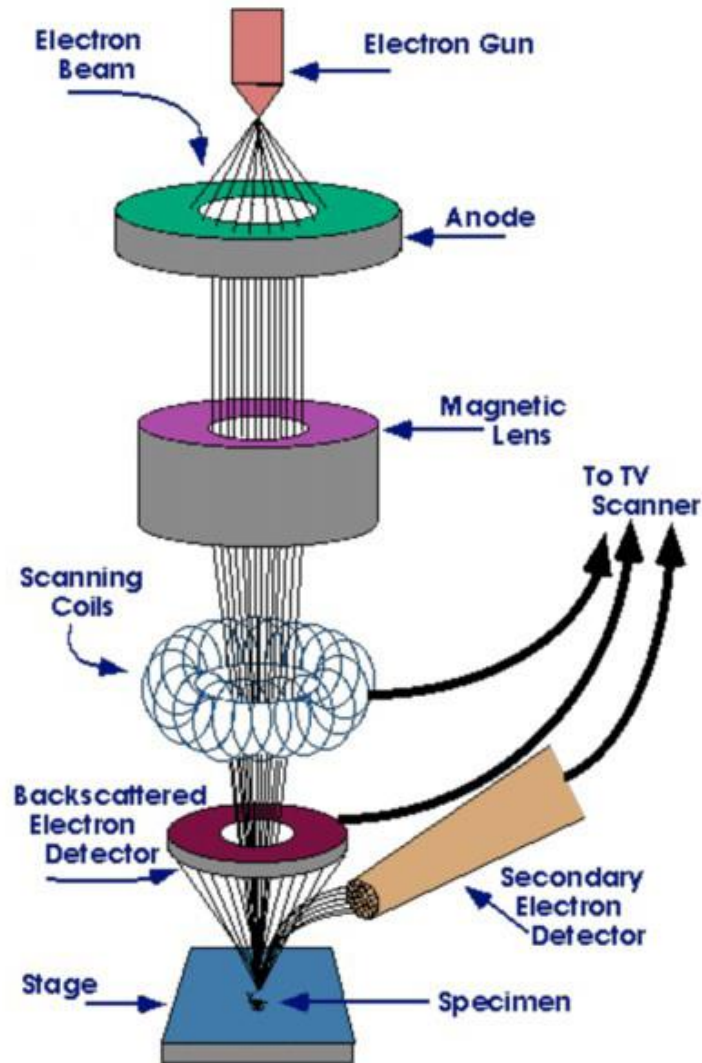


Η διάταξη ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης φαίνεται στην Εικόνα 1.9.6. Οι κύριες διατάξεις που υπάρχουν σε ένα τέτοιο μικροσκόπιο είναι [66]:

- ❖ Το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων
- ❖ Το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης
- ❖ Το σύστημα συλλογής πληροφοριών και το σύστημα κενού.

Στην πηγή ηλεκτρονίων σχηματίζεται μία δέσμη ηλεκτρονίων η οποία κατευθύνεται προς το δείγμα. Συγκεκριμένα τα ηλεκτρόνια παράγονται συνήθως από ένα νήμα βολφραμίου, το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα και καθώς το ρεύμα αυξάνεται εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης.

Αρχικά πλησιάζουν την άνοδο που εφαρμόζεται ένα δυναμικό (από 1 έως 30 kV). Η άνοδος είναι θετική δημιουργώντας έτσι ισχυρές ελκτικές δυνάμεις. Αποτέλεσμα αυτού είναι η κατεύθυνση και επιτάχυνση των ηλεκτρονίων. Η άνοδος ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους. Έπειτα περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης που τα μετατρέπει σε δέσμη. Η ισχύς αυτού καθορίζει και την διάμετρο της δέσμης. Άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί ελέγχουν την εστίαση και την σάρωση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος.



Εικόνα 1.9. 6: Διάγραμμα λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

Το σύστημα συλλογής των πληροφοριών περιλαμβάνει διάφορους ανιχνευτές, που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης με το δείγμα, και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση-παρουσίαση-καταγραφή). Τέλος το σύστημα κενού αποτελείται από 2 αντλίες οι οποίες δημιουργούν κενό στην στήλη προκειμένου να παραχθεί και να διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα ηλεκτρονίων.

## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

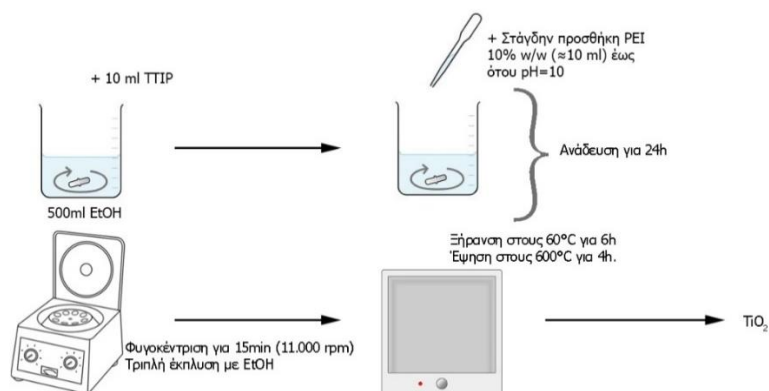
### 2.1. Σύνθεση Υλικών

Η σύνθεση των υλικών αποτελεί το πρώτο μέρος της πειραματικής διαδικασίας και αποτελείται από 3 στάδια μέσω των οποίων παρασκευάστηκαν 5 διαφορετικά υλικά. Τα υλικά αυτά είναι η  $\text{TiO}_2$ , δύο διαφορετικής κοκκομετρίας σωματίδια περλίτη με επικάλυψη  $\text{TiO}_2$  και κωδική ονομασία  $\text{PE4@TiO}_2$  και  $\text{PE5@TiO}_2$  και σωματίδια περλίτη με επικάλυψη  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  και κωδική ονομασία  $\text{PE5@Ag}_2\text{CO}_3$ .

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω για την επιφανειακή τροποποίηση των σωματιδίων περλίτη χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη διογκωμένου περλίτη με κωδικές ονομασίες PE4 και PE5. Από την εταιρία που προμηθεύτηκαν οι δύο περλίτες είναι γνωστές μερικές πληροφορίες για αυτούς. Τα σωματίδια του περλίτη PE4 έχουν μέγεθος κόκκων μικρότερο από 63  $\mu\text{m}$ , πυκνότητα περίπου 1214  $\text{kg/m}^3$ , μεγαλύτερο ποσοστό ακαθαρσιών και μη διογκωμένων υλικών και μεγαλύτερο κλειστό πορώδες από τον περλίτη PE5 και μεγάλη ελαιοαπορροφητικότητα. Ενώ τα σωματίδια του περλίτη PE5 έχουν μέγεθος κόκκων μικρότερο από 53  $\mu\text{m}$ , μεγαλύτερο ανοικτό πορώδες από τον περλίτη PE4 και πυκνότητα περίπου 1323  $\text{kg/m}^3$ .

#### 2.1.1. Σύνθεση Αμιγούς $\text{TiO}_2$

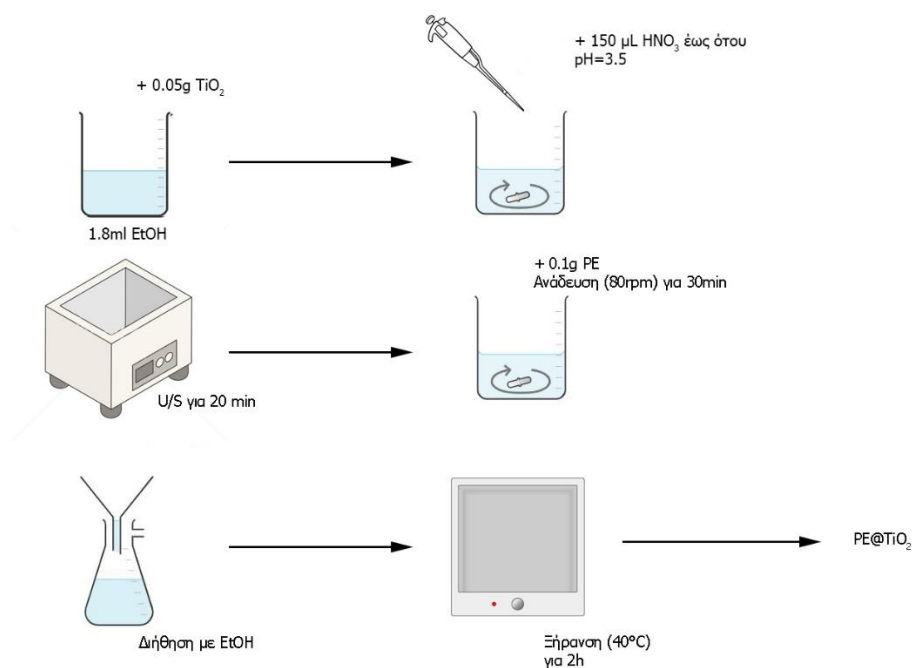
Για την παρασκευή νανοσωματιδίων τιτανίας που θα χρησιμοποιηθούν για την επιφανειακή επικάλυψη των σωματιδίων του περλίτη ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Αρχικά σε ένα ποτήρι ζέσεως προστέθηκαν 500 ml αιθανόλης και το πρόδρομο αντιδραστήριο του  $\text{TiO}_2$  ισοπροποξείδιο τιτανίου (titanium isopropoxide, TTIP) και αφέθηκαν για ανάδευση. Έπειτα έγινε στάγδην προσθήκη διαλύματος πολυαιθυλενιμίνης (Polyethylenimine, PEI) 10% w/w με ταυτόχρονη μέτρηση του pH με πεχαμετρικό χαρτί, έως ότου η τιμή του pH φτάσει 10. Η ποσότητα PEI που προστέθηκε ήταν περίπου 10 ml. Το διάλυμα αφέθηκε να αναδεύεται για 24h. Ακολούθως, έγινε φυγοκέντρηση του αιωρήματος για 15 λεπτά στα 11.000 rpm και τριπλή έκπλυση με αιθανόλη. Τέλος έγινε ξήρανση για 6 h στους 60°C και έψηση στους 600°C για 4 h. Στην Εικόνα 2.1.1. φαίνεται σχηματικά η πειραματική διαδικασία παραγωγής του  $\text{TiO}_2$ .



Εικόνα 2.1. 1: : Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας σύνθεσης του  $\text{TiO}_2$ .

## 2.1.2. Σύνθεση σωματιδίων περλίτη με επικάλυψη $\text{TiO}_2$ ( $\text{PE@TiO}_2$ )

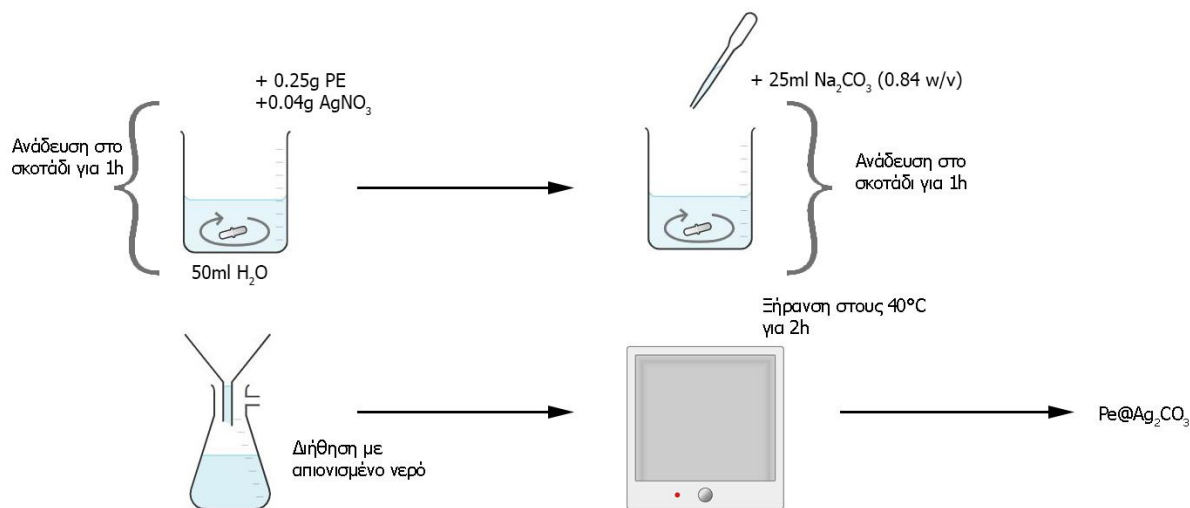
Για την επιφανειακή τροποποίηση σωματιδίων περλίτη με  $\text{TiO}_2$ , σε ένα ποτήρι ζέσεως προστέθηκαν 1.8 ml αιθανόλης και 0.05 g  $\text{TiO}_2$  τα οποία παρασκευάστηκαν στην προηγούμενη πειραματική διαδικασία. Έπειτα έγινε ρύθμιση του pH στην τιμή 3.5 μέσω της προσθήκης 150  $\mu\text{L}$   $\text{HNO}_3$  και το αιώρημα τοποθετήθηκε σε ειδικό αεροστεγές δοχείο και αφέθηκε σε λουτρό υπερήχων για 20 λεπτά. Η ρύθμιση του pH καθώς η επίδραση των υπερήχων έχουν ως σκοπό την καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων στο αιώρημα καθώς και την αποφυγή σχηματισμού κροκκιδωμένων σωματιδίων έτσι ώστε να δημιουργηθεί όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη επικάλυψη στα σωματίδια του περλίτη. Στη συνέχεια, το αιώρημα αφαιρέθηκε από το λουτρό και σε μικρό χρονικό διάστημα έγινε προσθήκη 0.1g σωματιδίων περλίτη και έγινε ανάδευση σε χαμηλές στροφές ( $\approx 80$  rpm) έτσι ώστε να επικαλυφθούν τα σωματίδια του περλίτη με τα νανοσωματίδια του  $\text{TiO}_2$  χωρίς να προκύψει θραύση του εύθραυστου περλίτη. Κατόπιν, έγινε διήθηση με αιθανόλη προκειμένου να απομακρυνθούν οι μη-αντιδρώσες ουσίες και τα παραπροϊόντα. Τέλος, το διηθητικό χαρτί που είχε πάνω του το υλικό μεταφέρθηκε σε πυραντήριο όπου έγινε ξήρανση στους  $40^\circ\text{C}$  για 2h προκειμένου να αφαιρεθεί η υγρασία και να προκύψει το φωτοκαταλυτικό υλικό με κωδική ονομασία  $\text{PE@TiO}_2$ . Η διαδικασία επαναλήφθηκε και για τις δύο κοκκομετρίες του διογκωμένου περλίτη. Στην Εικόνα 2.1.2. φαίνεται σχηματικά η πειραματική διαδικασία παρασκευής του υλικού  $\text{PE@TiO}_2$ .



Εικόνα 2.1. 2: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας σύνθεσης του υλικού  $\text{PE@TiO}_2$ .

### 2.1.3. Σύνθεση σωματιδίων περλίτη με επικάλυψη $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ( $\text{PE5@Ag}_2\text{CO}_3$ )

Για την επιφανειακή τροποποίηση σωματιδίων περλίτη με  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , σε ένα ποτήρι ζέσεως προστέθηκαν 50ml απιονισμένο νερό και 0.25g περλίτη. Έπειτα έγινε προσθήκη 0.04g  $\text{AgNO}_3$ . Ο  $\text{AgNO}_3$  είναι υπερευαίσθητος στο φως, με αποτέλεσμα να υδρολύεται όταν εκτεθεί στο φως του ηλίου ή κάποιας άλλης φωτεινής πηγής. Για τον λόγο αυτό στο σημείο αυτό το ποτήρι ζέσεως καλύφθηκε με φιλμ σφράγισης (parafilm) και αλουμινόχαρτο προκειμένου να προστατευτεί από την επίδραση του φωτός και της ατμόσφαιρας. Το αιώρημα αφέθηκε να αναδεύεται για μία ώρα σε μαγνητικό αναδευτή σε χαμηλές στροφές ( $\approx 80$  rpm). Κατά την ανάδευση η επιλογή των χαμηλών στροφών για τη διαδικασία έγινε διότι ο διογκωμένος περλίτης είναι ένα εξαιρετικά εύθραυστο υλικό και υπάρχει κίνδυνος θραύσης αυτού. Έπειτα προετοιμάστηκαν 25ml διαλύματος  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  με συγκέντρωση 0,84 % w/v, αναμειγνύοντας 25 ml απιονισμένου νερού και 0,21 g στερεού  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Το διάλυμα αυτό προστέθηκε στάγδην στο αναδευόμενο αιώρημα με τη βοήθεια γυάλινης πιπέτας και αφέθηκε να αναδεύεται στο σκοτάδι για μία ώρα ακόμη προκειμένου να συμβεί ο ζητούμενος σχηματισμός του  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  στην επιφάνεια των σωματιδίων του περλίτη. Ακολούθως έγινε διήθηση του αιωρήματος με απιονισμένο νερό προκειμένου να αφαιρεθεί το μεγαλύτερο μέρος του νερού και να απομακρυνθούν οι μη-αντιδρώσες ουσίες και τα παραπροϊόντα. Τέλος, το διηθητικό χαρτί που είχε πάνω του το υλικό μεταφέρθηκε σε πυριαντήριο όπου έγινε ξήρανση στους  $40^\circ\text{C}$  για 2h προκειμένου να αφαιρεθεί η υγρασία και να προκύψει το φωτοκαταλυτικό υλικό με κωδική ονομασία  $\text{PE5@Ag}_2\text{CO}_3$ . Στην Εικόνα 2.1.3. φαίνεται σχηματικά η πειραματική διαδικασία παρασκευής του υλικού  $\text{PE5@Ag}_2\text{CO}_3$ .



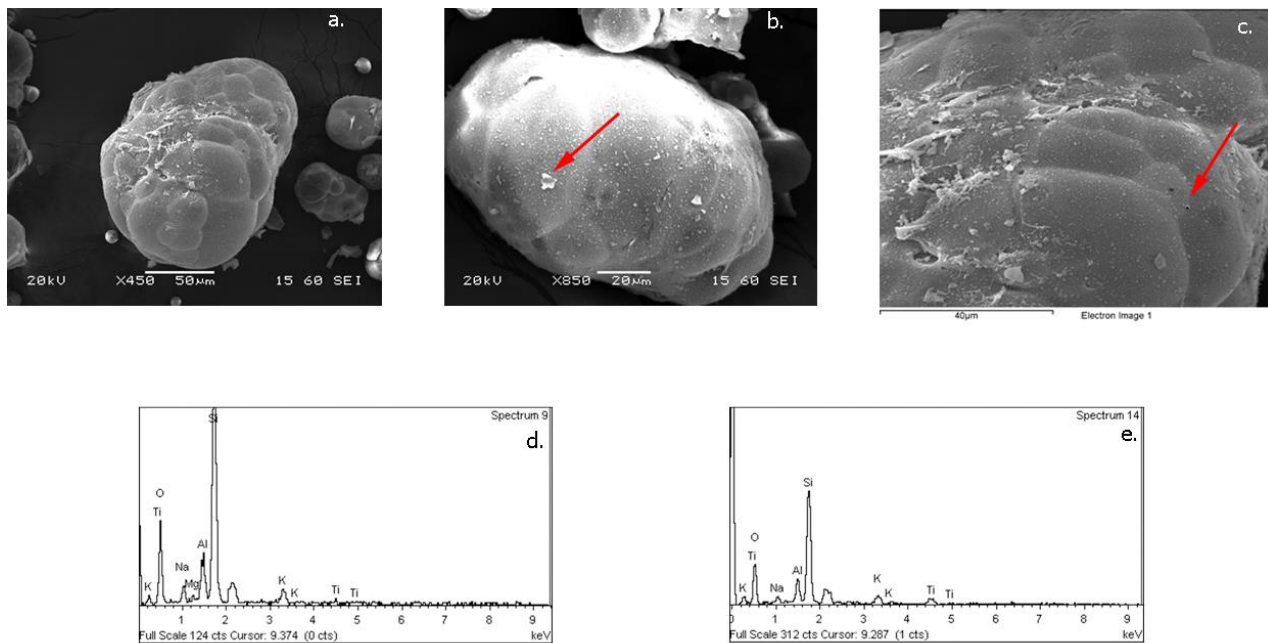
Εικόνα 2.1. 3: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας σύνθεσης του υλικού  $\text{PE@Ag}_2\text{CO}_3$ .

## 2.2. Χαρακτηρισμός Δομής των Υλικών με Χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)

### 2.2.1. Χαρακτηρισμός Δομής Υλικού PE4@TiO<sub>2</sub> με Χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)

Με σκοπό την παρατήρηση επιφανειακών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του υλικού PE4@TiO<sub>2</sub> που παράχθηκε στην πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στο κεφάλαιο 2.1.2. λαμβάνονται εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) οι οποίες παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.2.1. Από τις εικόνες αυτές μπορούν να γίνουν μια σειρά από παρατηρήσεις. Αρχικά τα σωματίδια του διογκωμένου περλίτη έχουν διατηρήσει τη δομή τους χωρίς να έχουν υποστεί θραύση σε μεγάλο βαθμό, το οποίο σημαίνει ότι η σύνθεση του υλικού PE4@TiO<sub>2</sub> έγινε επιτυχώς χωρίς να τραυματιστεί το υλικό. Ακόμη από τη στοιχειομετρική ανάλυση EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) (Εικόνα 2.2.1. d., e., f.) παρατηρούνται κορυφές που αντιστοιχούν στο Ti και το O διαπιστώνοντας έτσι τον επιτυχή σχηματισμό του TiO<sub>2</sub>, ενώ από τις εικόνες του SEM (Εικόνα 2.2.1. a., b., c.) παρατηρείται ικανοποιητική επικάλυψη του περλίτη από το TiO<sub>2</sub> η οποία είναι διάχυτη σε όλη την επιφάνεια των σωματιδίων.

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1.6 ο περλίτης είναι ένα πέτρωμα ρυολιθικής σύστασης (πλούσιο σε SiO<sub>2</sub>) επομένως οι κορυφές Si στην στοιχειομετρική ανάλυση EDS μπορούν να αποδοθούν στον ίδιο τον περλίτη. Οι υπόλοιπες κορυφές (K, Na, Al) μπορούν να αποδοθούν είτε ξανά στον περλίτη καθώς συνάδουν με την τυπική χημική σύσταση που παρουσιάζεται στον πίνακα 1.6.1., είτε σε πιθανές ακαθαρσίες καθώς γνωρίζουμε από την εταιρία που προμηθεύτηκαν τα σωματίδια του διογκωμένου περλίτη ότι ο PE4 έχει μεγαλύτερο ποσοστό σε ακαθαρσίες. Συνοψίζοντας η σύνθεση του υλικού PE4@TiO<sub>2</sub> μπορεί να χαρακτηριστεί επιτυχής και το υλικό κατάλληλο για να δοκιμαστούν οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του στην επόμενη πειραματική διαδικασία.



Εικόνα 2.2. 1: a,b,c:Εικόνες SEM του υλικού PE4@TiO<sub>2</sub> και d,e: στοιχειομετρική ανάλυση EDS στα σημεία που υποδεικνύονται στις εικόνες b και c αντίστοιχα.

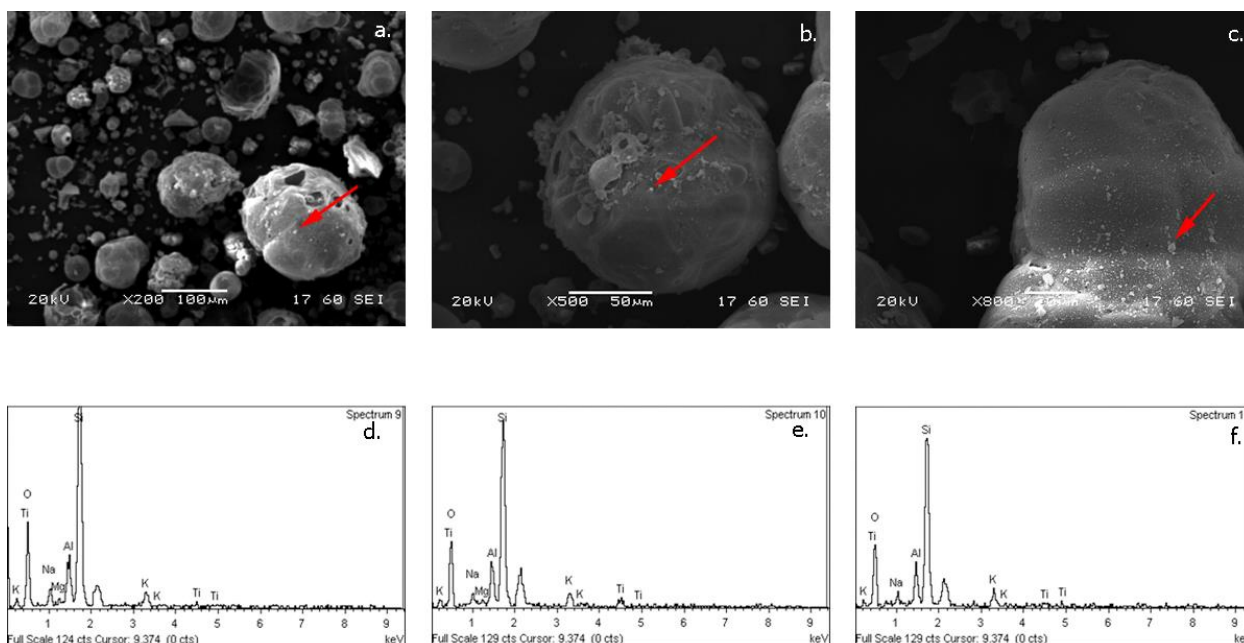
## 2.2.2. Χαρακτηρισμός Δομής Υλικού PE5@TiO<sub>2</sub> με Χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)

Ομοίως για την παρατήρηση επιφανειακών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του υλικού PE5@TiO<sub>2</sub> που παράχθηκε στην πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στο κεφάλαιο 2.1.2. λαμβάνονται εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) οι οποίες παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.2.2.. Έχει γίνει γνωστό από την εταιρία που προμηθεύτηκαν τα σωματίδια περλίτη ότι ο περλίτης PE5 έχει μεγαλύτερο ανοιχτό πορώδες. Αυτό μπορεί να επαληθευτεί από την Εικόνα 2.2.2.a. στην οποία φαίνονται διάφοροι κόκκοι με πόρους οι οποίοι συνδέονται με την επιφάνειά τους. Επίσης από την ίδια εικόνα παρατηρείται και η παρουσία θραυσμάτων η οποία μπορεί να αποδοθεί σε κάποιο στάδιο παραγωγής του υλικού PE5@TiO<sub>2</sub> και πιο συγκεκριμένα σε κάποιο από τα στάδια που λαμβάνει χώρα ανάδευση του αιωρήματος που περιέχει τα σωματίδια του περλίτη. Παρά την παρουσία θραυσμάτων αν η επικάλυψη των κόκκων του περλίτη είναι ικανοποιητική τότε το υλικό μπορεί να χαρακτηριστεί κατάλληλο για δοκιμή των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του. Από τη στοιχειομετρική ανάλυση EDS (Εικόνα 2.2.2. d., e., f.) παρατηρούνται κορυφές που αποδίδονται στο Ti και το O επαληθεύοντας έτσι την παρουσία TiO<sub>2</sub>, ενώ από τις εικόνες του SEM (Εικόνα 2.2.2. a., b., c.) παρατηρούνται σημεία λευκού χρώματος παρόμοια με αυτά στα οποία γίνεται η ανάλυση EDS



διαπιστώνοντας έτσι ότι η επικάλυψη των σωματιδίων περλίτη από τα νανοσωματίδια του  $\text{TiO}_2$  παρουσιάζει σχετικά καλή διάχυση στην επιφάνεια των σωματιδίων.

Ομοίως με το υλικό  $\text{PE4@TiO}_2$  στην στοιχειομετρική ανάλυση EDS οι κορυφές που αντιστοιχούν στο Si αποδίδονται στον περλίτη ενώ οι υπόλοιπες κορυφές (K, Na, Mg, Al) είτε στη χημική σύσταση του περλίτη είτε σε ακαθαρσίες που τυχόν περιέχονται στο υλικό. Επομένως, η σύνθεση του υλικού μπορεί να χαρακτηριστεί επιτυχημένη και το υλικό κατάλληλο για να δοκιμαστούν οι φωτοκαταλυτικές του ιδιότητες.



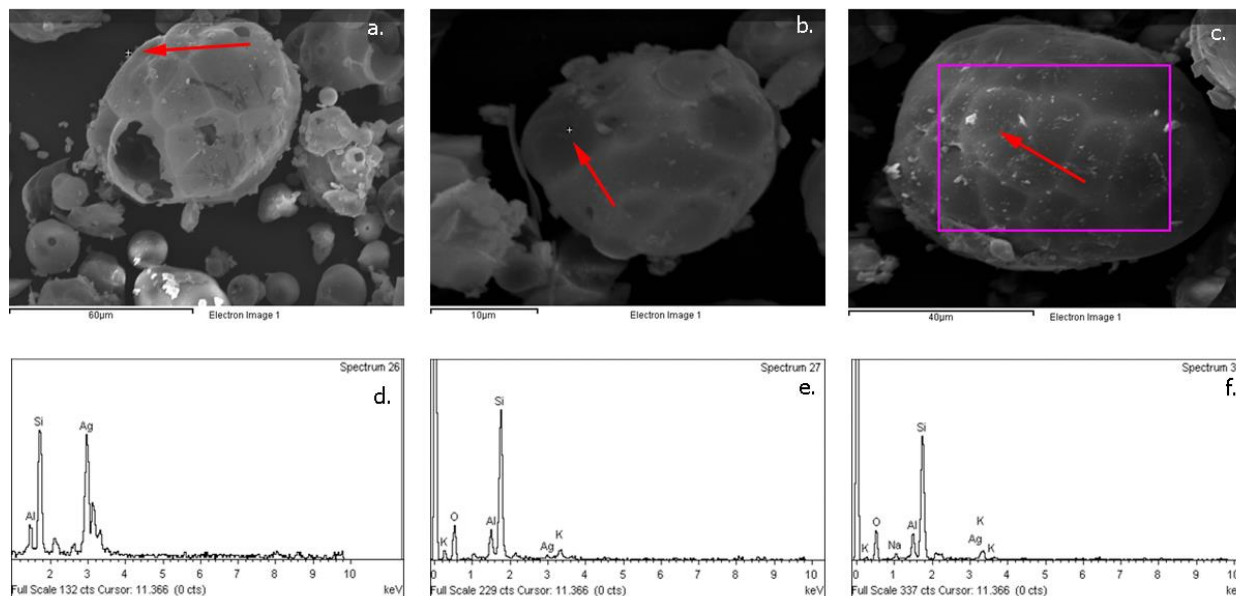
Εικόνα 2.2. 2: a,b,c:Εικόνες SEM του υλικού  $\text{PE5@TiO}_2$  και d,e,f: στοιχειομετρική ανάλυση EDS στα σημεία που υποδεικνύονται στις εικόνες SEM a,b και c αντίστοιχα.

### 2.2.3. Χαρακτηρισμός Δομής του Υλικού $\text{PE5@Ag}_2\text{CO}_3$ με Χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)

Επίσης για τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των σωματιδίων του υλικού  $\text{PE5@Ag}_2\text{CO}_3$  που παράχθηκε στην πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στο κεφάλαιο 2.1.3. λαμβάνονται εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) οι οποίες παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.2.3.. Αρχικά από την Εικόνα 2.2.3.a. επαληθεύεται ξανά το ανοιχτό πορώδες του διογκωμένου περλίτη PE5. Ακόμη από τις εικόνες SEM (Εικόνα 2.2.3.a., b., c.) παρατηρείται καλή κατάσταση στα σωματίδια του υλικού χωρίς να έχουν υποστεί θραύση σε μεγάλο βαθμό.



Από τη στοιχειομετρική ανάλυση EDS (Εικόνα 2.2.3. d., e., f.) παρατηρούνται κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στον άργυρο από τις οποίες συμπεραίνεται ότι είναι επιτυχημένος ο σχηματισμός της επικάλυψης  $Ag_2CO_3$ . Τέλος ομοίως με τα άλλα δύο υλικά που παρουσιάστηκαν, οι κορυφές που αντιστοιχούν στο Si αποδίδονται στον περλίτη, ενώ οι υπόλοιπες κορυφές (K, Na, Al) είτε στη χημική σύσταση του περλίτη είτε σε ακαθαρσίες που τυχόν περιέχονται στο υλικό. Η σύνθεση του υλικού μπορεί να χαρακτηριστεί επιτυχημένη και το υλικό κατάλληλο για να δοκιμαστούν οι φωτοκαταλυτικές του ιδιότητες.



Εικόνα 2.2. 3: a,b,c:Εικόνες SEM του υλικού PE5@ $Ag_2CO_3$  και d,e,f: στοιχειομετρική ανάλυση EDS στα σημεία που υποδεικνύονται στις εικόνες SEM a,b και c αντίστοιχα.

## 2.3. Μελέτη Προσοφητικής Ικανότητας Σωματιδίων Περλίτη.

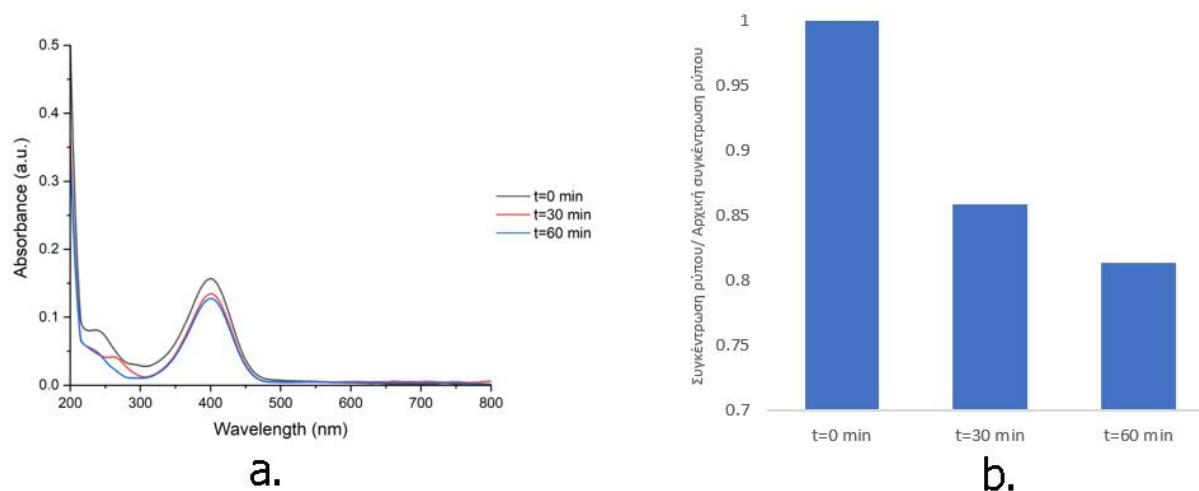
### 2.3.1. Μελέτη Προσοφητικής Ικανότητας Σωματιδίων Περλίτη PE4.

Για τη μελέτη της προσοφητικής ικανότητας του περλίτη PE4 δημιουργήθηκε αιώρημα το οποίο περιείχε τον υδατικό ρύπο 4-νιτροφαινόλη, το βοροϋδρίδιο του νατρίου και ποσότητα περλίτη PE4, σε συγκεντρώσεις 4ppm, 1.6g/L και 2g/L αντίστοιχα. Το αιώρημα σφραγίστηκε με ταινία σφράγισης (parafilm) και αφέθηκε να αντιδράσει. Έπειτα συλλέχθηκαν 3 δείγματα, ένα στην αρχή και άλλα δύο ανά μισή ώρα. Τα δείγματα ήταν 1 ml το κάθε ένα και αφού αραιώθηκαν με 2 ml νερό προστέθηκαν σε ειδική κυψελίδα και αναλύθηκαν σε

φασματοφωτόμετρο UV-Vis για την παρακολούθηση της αντίδρασης αναγωγής του υδατικού ρύπου 4-νιτροφαινόλης.

Στην Εικόνα 2.3.1 α. φαίνεται η πορεία αναγωγής του υδατικού ρύπου παρουσία σωματιδίων περλίτη PE4 στις συνθήκες που περιγράφηκαν παραπάνω. Η ένταση κορυφής που εμφανίζεται στα 400 nm αντιστοιχεί στο ιόν της 4-νιτροφαινόλης και έπειτα από χρονικό διάστημα μιας ώρας μειώνεται κατά 18.6% (Εικόνα 2.3.1b.). Δεδομένου της απουσίας της χαρακτηριστικής κορυφής του προϊόντος 4-αμινοφαινόλη, συμπεραίνεται ότι η μείωση της συγκέντρωσης οφείλεται στην προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια των σωματιδίων του διογκωμένου περλίτη PE4.

Η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου είναι ανεπαρκής και η προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια των σωματιδίων του διογκωμένου περλίτη έχει ως αποτέλεσμα τη δευτερογενή ρύπανση του υποστρώματος καθώς το πρόβλημα μετατοπίζεται πλέον στον περλίτη καθιστώντας απαραίτητο τον μετέπειτα καθαρισμό του.

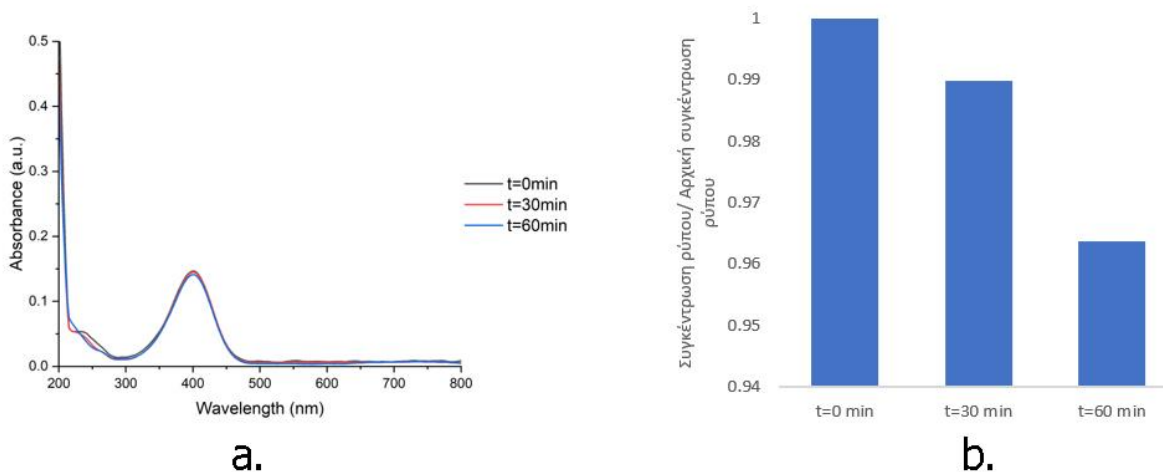


Εικόνα 2.3. 1: . a.: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία περλίτη (PE4) υπό έκθεση στο ηλιακό φως και b.: πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου

### 2.3.2. Μελέτη προσροφητικής ικανότητας σωματιδίων περλίτη PE5.

Η προσροφητική ικανότητα των σωματιδίων του διογκωμένου περλίτη PE5 αναλύθηκε με παρόμοιο τρόπο με τη μελέτη για τα σωματίδια του περλίτη PE4. Δημιουργήθηκε ένα διάλυμα με ίδιες συγκεντρώσεις και η πορεία της αντίδρασης παρακολουθήθηκε με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου Υπεριώδους-Ορατού.

Η πορεία της αναγωγικής αντίδρασης του ρύπου 4-νιτροφαινόλη παρουσία σωματιδίων διογκωμένου περλίτη PE5 φαίνεται στην Εικόνα 2.3.2a.. Η συγκέντρωση του ρύπου σε χρονικό διάστημα μιας ώρας μειώνεται κατά 3.7 % (Εικόνα 2.3.2b.). Ομοίως με τα σωματίδια του περλίτη PE4 παρατηρείται η απουσία της κορυφής του προϊόντος 4-αμινοφαινόλη συμπεραίνοντας έτσι ότι η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου οφείλεται στην προσρόφηση του στην επιφάνεια των σωματιδίων του περλίτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δευτερογενή ρύπανση του υποστρώματος καθώς το πρόβλημα μετατοπίζεται πλέον στον περλίτη ο οποίος συγκρατεί τον ρύπο καθιστώντας απαραίτητο τον μετέπειτα καθαρισμό του.



Εικόνα 2.3. 2: a.: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία περλίτη (PE5) υπό έκθεση στο ηλιακό φως και b.: πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου

## 2.4. Μελέτη Φωτοκαταλυτικής Δραστικότητας.

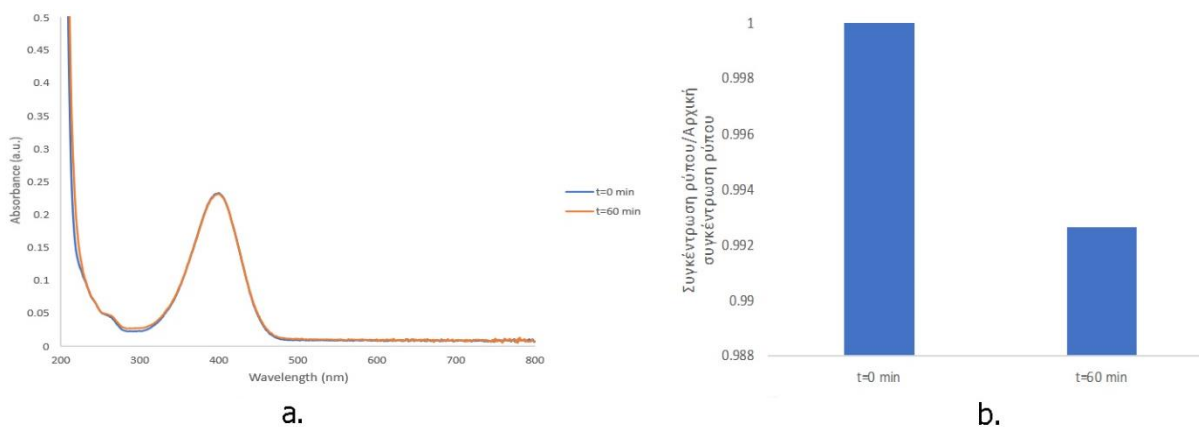
### 2.4.1. Μελέτη Φωτοκαταλυτικής Δραστικότητας του PE4@TiO<sub>2</sub>.

Στο πρώτο πείραμα μελέτης της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας του υλικού PE4@TiO<sub>2</sub> σε ποτήρι ζέσεως προστέθηκαν 10mg NaBH<sub>4</sub>, 2mg από τον φωτοκαταλύτη PE4@TiO<sub>2</sub> και 10ml 4-νιτροφαινόλη με συγκέντρωση 4 ppm. Έπειτα το ποτήρι ζέσεως που περιείχε το διάλυμα σφραγίστηκε αεροστεγώς και αφέθηκε να αντιδράσει σε μέρος το οποίο φωτίζεται επαρκώς από τον ήλιο.

Για την πραγματοποίηση πειραμάτων κινητικής της αντίδρασης λήφθηκαν δύο δείγματα, ένα στην αρχή πριν πραγματοποιηθεί η αντίδραση και ένα έπειτα από μία ώρα. Τα δείγματα

ήταν 1 ml το κάθε ένα και αφού αραιώθηκαν με 2ml νερό προστέθηκαν σε ειδική κυψελίδα και αναλύθηκαν σε φασματοφωτόμετρο UV-Vis. Δεν παρατηρήθηκε αποχρωματισμός του διαλύματος επομένως δεν αναμένεται να έχει ολοκληρωθεί η αντίδραση.

Στην Εικόνα 2.4.1. φαίνεται η πορεία αναγωγής του υδατικού ρύπου παρουσία του φωτοκαταλύτη PE4@TiO<sub>2</sub> στις συνθήκες που περιγράφηκαν παραπάνω. Η ένταση κορυφής που εμφανίζεται στα 400 nm αντιστοιχεί στο ιόν της 4-νιτροφαινόλης και έπειτα από χρονικό διάστημα μιας ώρας παραμένει σταθερή επομένως συμπεραίνεται ότι ο φωτοκαταλύτης αδυνατεί να επιφέρει μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου μεγαλύτερη από 0.74%. Ακόμη, παρατηρείται η απουσία της χαρακτηριστικής κορυφής του προϊόντος 4-αμινοφαινόλη, γεγονός που υποδεικνύει πως δεν έχει λάβει χώρα διάσπαση του ρύπου. Συνεπώς η μικρή μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου που παρατηρείται οφείλεται στην προσρόφηση του ρύπου από τον διογκωμένο περλίτη.

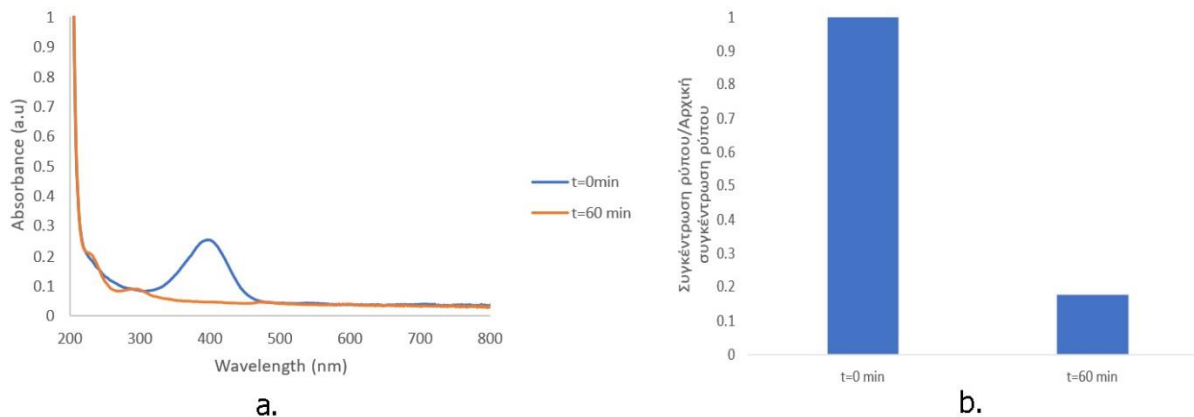


Εικόνα 2.4. 1: a.: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία φωτοκαταλύτη PE4@TiO<sub>2</sub> υπό έκθεση στο ηλιακό φως και b.: πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου.

Λαμβάνοντας υπόψη τη χαμηλή απόδοση του υλικού στην πρώτη δοκιμή της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του, εξετάστηκε η τροποποίηση των συνθηκών φωτοκατάλυσης. Συγκεκριμένα η αντίδραση επαναλήφθηκε με ίδιες αναλογίες και επιλέχθηκε να παραμείνει ο φωτοκαταλύτης PE4@TiO<sub>2</sub> σε επαφή με τον υδατικό ρύπο για διάστημα 1h υπό ανάδευση με στόχο την προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη PE4@TiO<sub>2</sub> πριν από την αντίδραση διάσπασής του. Η τροποποίηση αυτή είχε ως σκοπό την διερεύνηση του ανταγωνιστικού χαρακτήρα των δύο αντιδρώντων (4-νιτροφαινόλη και βοροϋδρίδιο του νατρίου).

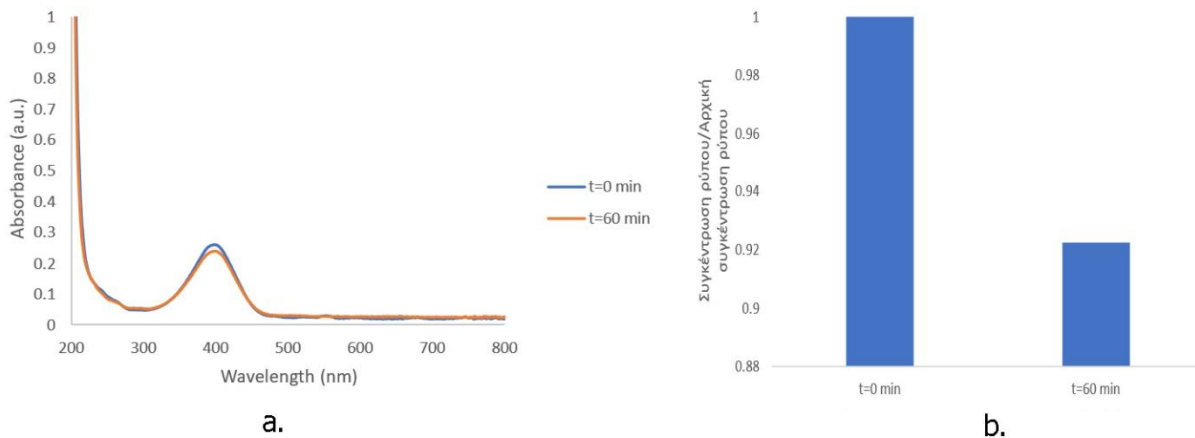
Στη συνέχεια προστέθηκε το βοροϋδρίδιο του νατρίου προκειμένου να ξεκινήσει η αντίδραση. Η πορεία αναγωγής του ρύπου παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.4.2. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του ρύπου μειώνεται στην περίπτωση αυτή κατά 82% σε διάστημα 1h. Ακόμη μετά από χρονικό διάστημα 1h εμφανίζεται κορυφή στα 300 nm η οποία αντιστοιχεί στην 4-

αμινοφαινόλη, η οποία αποτελεί προϊόν της αντίδρασης της αναγωγής του υδατικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη, υποδεικνύοντας έτσι ότι η αντίδραση έχει όντως συμβεί και η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου οφείλεται σε αυτήν.



Εικόνα 2.4. 2: a.: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία φωτοκαταλύτη PE4@TiO<sub>2</sub> υπό έκθεση στο ηλιακό φως και b.: πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου.

Στην τρίτη δοκιμή των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του PE4@TiO<sub>2</sub>, επιχειρήθηκε η αλλαγή της πηγής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τη χρήση λάμπας εκπομπής διπλού μήκους κύματος στα 365 και 405 nm με ισχύ 24 W. Και στην περίπτωση αυτή διατηρήθηκαν ίδιες αναλογίες για την αντίδραση καθώς επίσης προηγήθηκε χρόνος επαφής του διογκωμένου περλίτη PE4@TiO<sub>2</sub> πριν από την αντίδραση με σκοπό την προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του PE4@TiO<sub>2</sub>. Στην Εικόνα 2.4.3. φαίνεται η πορεία αναγωγής του υδατικού ρύπου παρουσία του φωτοκαταλύτη PE4@TiO<sub>2</sub> στις συνθήκες που περιγράφηκαν παραπάνω. Σε διάστημα 1h, ο φωτοκαταλύτης αδυνατεί να επιφέρει μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου μεγαλύτερη από 7.8 %. Από την απουσία της χαρακτηριστικής κορυφής στα 300 nm που αποδίδεται στο προϊόν 4-αμινοφαινόλη συμπεραίνεται ότι η αντίδραση αναγωγής του υδατικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη δεν έλαβε χώρα.

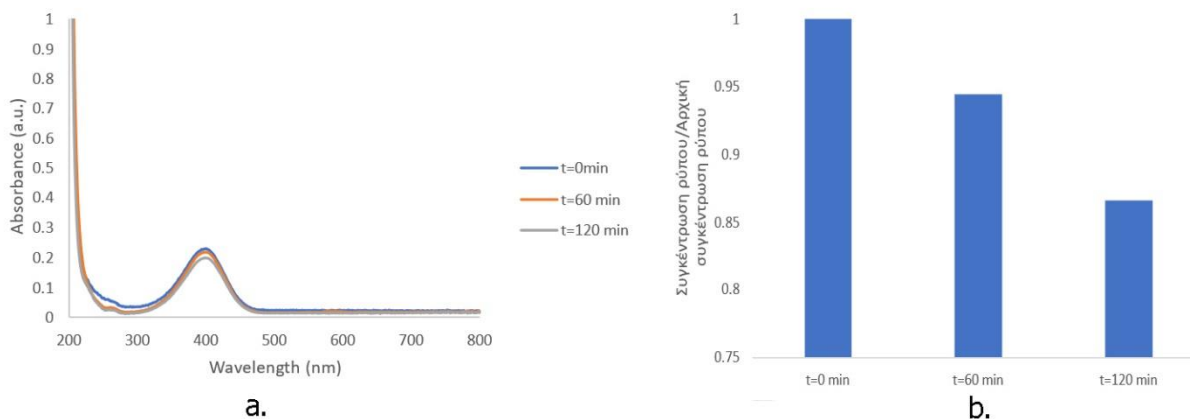


Εικόνα 2.4. 3: a.: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία φωτοκαταλύτη PE4@TiO<sub>2</sub> υπό έκθεση σε λάμπα εκπομπής διπλού μήκους κύματος στα 365 και 405 nm και b.: πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου.

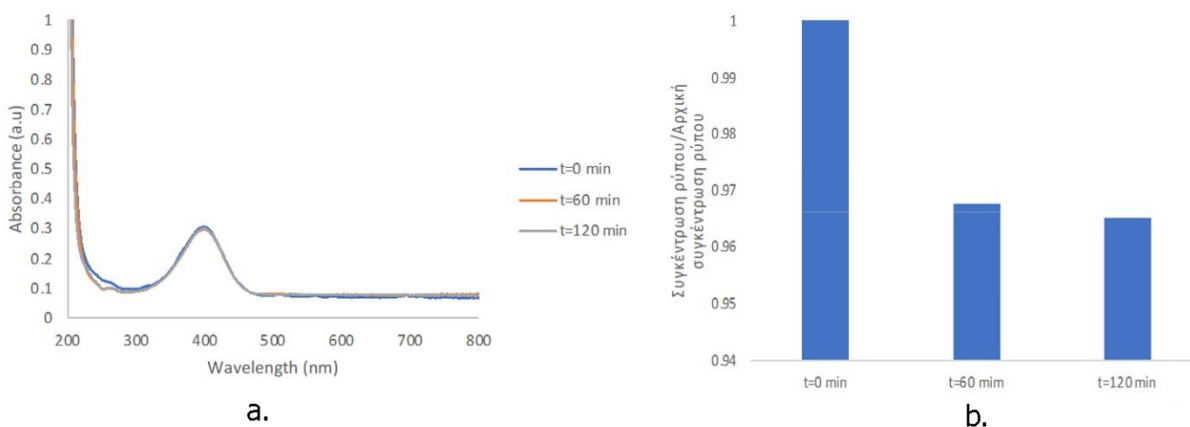
Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της ποσότητας του φωτοκαταλύτη στην πορεία αναγωγής του υδατικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη. Για το σκοπό αυτό, αρχικά η συγκέντρωση του υποδιπλασιάστηκε, ενώ έπειτα διπλασιάστηκε, ενώ οι συγκεντρώσεις της 4-νιτροφαινόλης και του βοροϋδριδίου του νατρίου παρέμειναν σταθερές. Τα φάσματα αναγωγής για τις δοκιμές αυτές παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.4.4 και Εικόνα 2.4.5. αντίστοιχα.

Η μείωση της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη στο 1g/L διαλύματος επιφέρει μείωση των ενεργών φωτοκαταλυτικών κέντρων. Στο φάσμα αναγωγής του ρύπου (Εικόνα 2.4.4) παρατηρείται 13.4% μείωση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου σε διάστημα 2 h.

Η αύξηση της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη PE4@TiO<sub>2</sub> σε 4 g/L οδηγεί σε μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας επαφής του φωτοκαταλύτη με τον ρύπο. Στην Εικόνα 2.4.5. φαίνεται ότι η μείωση του ρύπου, μετά από διάστημα 2h, δεν ξεπερνά το 3.5%. Συνεπώς, από τα παραπάνω προκύπτει ότι η βέλτιστη συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη PE4@TiO<sub>2</sub> είναι 2 g/L για συγκέντρωση ρύπου 4ppm και βοροϋδριδίου του νατρίου 1.6 g/L.



Εικόνα 2.4. 4: a.: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία φωτοκαταλύτη PE4@TiO<sub>2</sub> συγκέντρωσης 1g/L υπό έκθεση στο ηλιακό φως και b.: πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου.

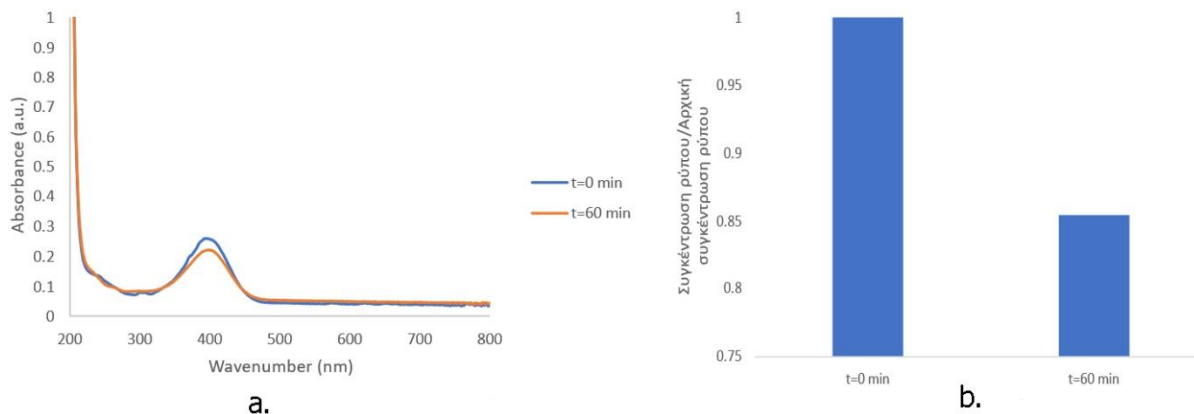


Εικόνα 2.4. 5: a.: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία φωτοκαταλύτη PE4@TiO<sub>2</sub> συγκέντρωσης 4g/L υπό έκθεση στο ηλιακό φως και b.: πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου.

## 2.4.2. Μελέτη Φωτοκαταλυτικής Δραστηκότητας του PE5@TiO<sub>2</sub>

Στην Εικόνα 2.4.6. a. εμφανίζεται η πορεία της αντίδρασης αναγωγής του υδατικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη παρουσία του φωτοκαταλύτη PE5@TiO<sub>2</sub>. Λαμβάνοντας υπόψη την επιτυχημένη δοκιμή φωτοκαταλυτικής δραστηκότητας του φωτοκαταλύτη PE4@TiO<sub>2</sub>, και στην συγκεκριμένη δοκιμή προηγήθηκε χρόνος επαφής μεταξύ του διογκωμένου περλίτη PE5@TiO<sub>2</sub> με τον υδατικό ρύπο πριν από την αντίδραση αναγωγής για διάστημα 1h. Από την Εικόνα 2.4.6. παρατηρείται ότι η ένταση της κορυφής που εμφανίζεται στα 400 nm και αντιστοιχεί στο ιόν της 4- νιτροφαινόλης παραμένει σχεδόν σταθερή χωρίς να μετατοπίζεται ενώ σε διάστημα 1h, ο

φωτοκαταλύτης αδυνατεί να επιφέρει μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου μεγαλύτερη από 14.5%. Ακόμη απουσιάζει από το φάσμα αναγωγής η χαρακτηριστική κορυφή του προϊόντος 4-αμινοφαινόλη συμπεραίνοντας έτσι πως δεν έχει λάβει χώρα η διάσπαση του ρύπου. Συνεπώς η μικρή αυτή μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου οφείλεται στην προσρόφηση του στο διογκωμένο περλίτη PE5@TiO<sub>2</sub>.



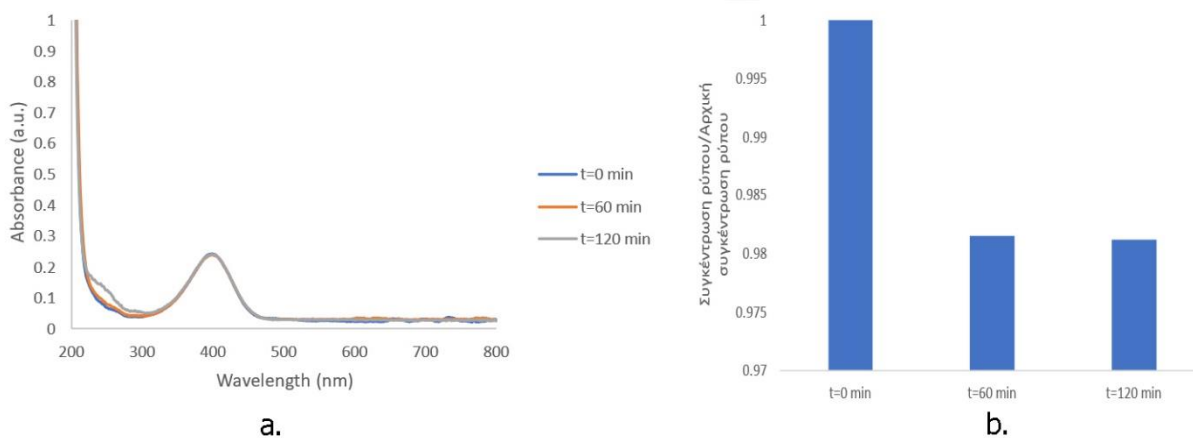
Εικόνα 2.4. 6: a.: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία φωτοκαταλύτη PE5@TiO<sub>2</sub> υπό έκθεση στο ηλιακό φως και b.: πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου.

Στην δεύτερη δοκιμή της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του διογκωμένου περλίτη PE5@TiO<sub>2</sub>, ομοίως με την αντίστοιχη δοκιμή για τον διογκωμένο περλίτη PE4@TiO<sub>2</sub> μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη στην πορεία της αναγωγής του υδατικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη. Για τον σκοπό αυτό η συγκέντρωση αρχικά υποδιπλασιάστηκε και έπειτα η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε διπλασιάζοντάς την. Οι συγκεντρώσεις της 4-νιτροφαινόλης και του βορουϊδριδίου του νατρίου παρέμειναν ίδιες. Τα φάσματα αναγωγής των δύο αντιδράσεων με υποδιπλασιασμό και διπλασιασμό της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.4.7 και Εικόνα 2.4.8 αντίστοιχα. Με τη μείωση της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη σε 1 g/L διαλύματος μειώνονται τα διαθέσιμα ενεργά φωτοκαταλυτικά κέντρα. Στην περίπτωση αυτή (Εικόνα 2.4.7) παρατηρείται μείωση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου κατά 1.9 % σε διάστημα 2 h.

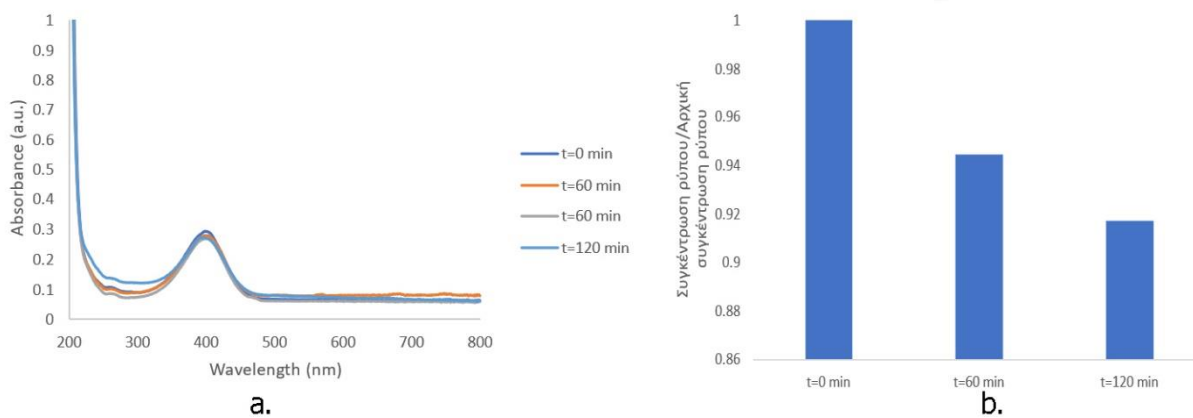
Αντίστοιχα, ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη PE5@TiO<sub>2</sub> στα 4 g/L οδηγεί σε μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας επαφής φωτοκαταλύτη-ρύπου. Ως αποτέλεσμα η ένταση της κορυφής που αντιστοιχεί στον ρύπο 4-νιτροφαινόλη δεν φαίνεται να μεταβάλλεται σημαντικά (Εικόνα 2.4.8). Συγκεκριμένα η μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου σε διάστημα 2h υπολογίστηκε πως δεν ξεπερνά το 8.3%. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη PE5@TiO<sub>2</sub>, η οποία παρουσιάζει τα καλύτερα αποτελέσματα, δηλαδή την μεγαλύτερη μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου, είναι 2 g/L για συγκέντρωση ρύπου 4 ppm



και βοροϋδριδίου του νατρίου 1.6 g/L χωρίς όμως να προσφέρει ικανοποιητική διάσπαση του ρύπου.



Εικόνα 2.4. 7: α.: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία φωτοκαταλύτη PE5@TiO<sub>2</sub> συγκέντρωσης 1g/L υπό έκθεση στο ηλιακό φως και β.: πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου.

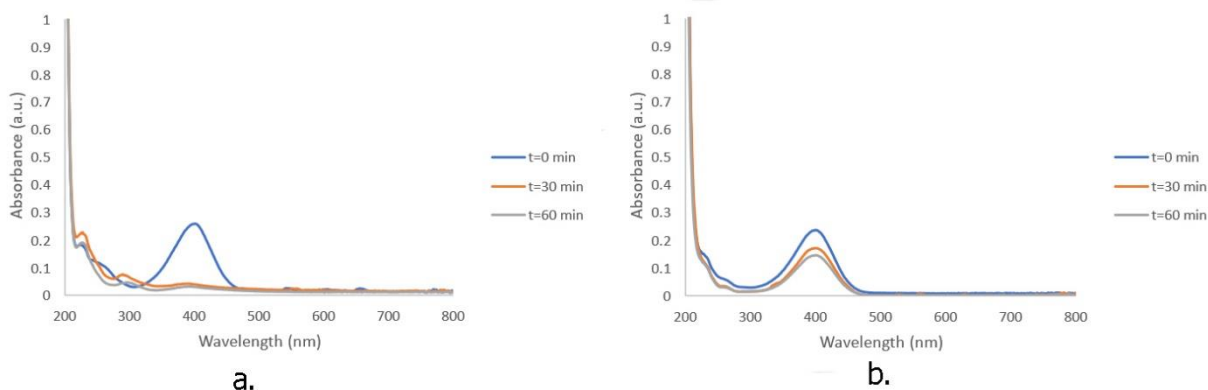


Εικόνα 2.4. 8: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία φωτοκαταλύτη PE5@TiO<sub>2</sub> συγκέντρωσης 4g/L υπό έκθεση στο ηλιακό φως και β.: πορεία μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου.

### 2.4.3. Μελέτη Φωτοκαταλυτικής Δραστικότητας του PE5@Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Λαμβάνοντας υπόψη βιβλιογραφικά δεδομένα σχετικά με τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες των συμπλόκων αργύρου (φωσφορικός άργυρος και ανθρακικός άργυρος), ιδίως για αντιδράσεις διάσπασης οργανικών ρύπων (ροδαμίνη, κυανό του μεθυλενίου, φαινόλη κ.α.), κρίθηκε σκόπιμο να εξεταστεί το υλικό PE5@Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> με βάση όπως προαναφέρθηκε την πρότυπη αντίδραση αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη.

Διατηρώντας λοιπόν ίδιες αναλογίες των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων (10ml 4-νιτροφαινόλη 4 ppm και 1.6 g/l βοροϋδρίδιο του νατρίου) και προσθέτοντας τον φωτοκαταλύτη με συγκέντρωση 2 g/L επαναλήφθηκε η ίδια διαδικασία. Η ένταση της κορυφής που εμφανίζεται στα 400 nm και αντιστοιχεί στο ιόν της 4-νιτροφαινόλης μειώνεται κατά 88 % σε διάστημα 1h (Εικόνα 2.4.9a.). Επίσης παρατηρείται η εμφάνιση κορυφής στα 300 nm η οποία αντιστοιχεί στο προϊόν 4-αμινοφαινόλη. Τέλος ο φωτοκαταλύτης PE5@Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> συλλέχθηκε μέσω διήθησης και επαναχρησιμοποιήθηκε σε δεύτερο κύκλο χωρίς ενδιάμεσο στάδιο καθαρισμού. Το φάσμα αναγωγής του δεύτερου κύκλου αντίδρασης εμφανίζεται στην Εικόνα 2.4.9b και η συγκέντρωση μειώνεται κατά 40%.



Εικόνα 2.4. 9: a.: Φάσμα αναγωγής 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία φωτοκαταλύτη περλίτη-συμπλόκων αργύρου υπό έκθεση στο ηλιακό φως για ένα κύκλο και b.: δύο κύκλους διεργασίας.

### 3. Ανακεφαλαίωση-Συμπεράσματα.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε προσπάθεια επικάλυψης σωματιδίων διογκωμένου περλίτη με φωτοκαταλυτικά νανοσωματίδια. Τα φωτοκαταλυτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) και ο ανθρακικός άργυρος ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ).

Την πρώτη πειραματική διαδικασία αποτέλεσε η παρασκευή των νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου. Έπειτα, τα νανοσωματίδια αυτά χρησιμοποιήθηκαν σε δεύτερη πειραματική διαδικασία για την επικάλυψη των σωματιδίων του περλίτη. Ο περλίτης αποτελεί ένα εύθραυστο υλικό, επομένως η πειραματική διαδικασία επικάλυψης των σωματιδίων έλαβε χώρα σε σχετικά ομαλές συνθήκες προκειμένου να μην φθαρεί η δομή τους. Η κωδική ονομασία των δύο υλικών είναι  $\text{PE4@TiO}_2$  και  $\text{PE5@TiO}_2$ .

Η επικάλυψη των σωματιδίων του περλίτη με τον ανθρακικό άργυρο έγινε ταυτόχρονα με την σύνθεση του ανθρακικού αργύρου. Η σύνθεση του ανθρακικού αργύρου έγινε από τις πρόδρομες χημικές ενώσεις  $\text{AgNO}_3$  και  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Η κωδική ονομασία του υλικού είναι  $\text{PE5@Ag}_2\text{CO}_3$ .

Έπειτα έγινε ανάλυση των υλικών που παρασκευάστηκαν μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Από τις εικόνες που προέκυψαν καθώς και από τη στοιχειομετρική ανάλυση EDS αυτών, προέκυψε ότι τα τρία υλικά ( $\text{PE4@TiO}_2$ ,  $\text{PE5@TiO}_2$ ,  $\text{PE5@Ag}_2\text{CO}_3$ ) παρασκευάστηκαν επιτυχώς και η επικάλυψη είναι επαρκής και ομοιόμορφα κατανομημένη στην επιφάνεια των σωματιδίων του διογκωμένου περλίτη.

Δεδομένης της επιτυχούς παρασκευής των υλικών, έγινε μελέτη των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων τους μέσω της πρότυπης αναγωγικής αντίδρασης της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη. Η πορεία της αντίδρασης παρακολούθηθηκε με φασματοφωτομετρία Υπεριώδους-Ορατού.

Συμπερασματικά, η επικάλυψη του διογκωμένου περλίτη με τα φωτοκαταλυτικά κελύφη τιτανίας και ανθρακικού αργύρου οδηγούν σε βελτιωμένα αποτελέσματα ως προς τη μείωση της συγκέντρωσης του υδατικού ρύπου σε σχέση με τον διογκωμένο περλίτη ο οποίος δεν έχει υποστεί περαιτέρω επεξεργασία καθώς συνδυάζεται η προσροφητική ικανότητα του περλίτη με τη φωτοκαταλυτική δράση της επικάλυψης.

Ακόμη, προκύπτει πως το φωτοκαταλυτικό υλικό  $\text{PE4@TiO}_2$  επιτυγχάνει την αναγωγή του υδατικού ρύπου κατά 82% σε διάστημα 1h. Ακόμη η μέγιστη μείωση της συγκέντρωσης του ρύπου που επιτυγχάνθηκε παρουσία του φωτοκαταλυτικού υλικού  $\text{PE5@TiO}_2$  είναι 14.5%, η οποία όμως είναι ανεπαρκής και το υλικό δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως κατάλληλο για τέτοια χρήση.

Τέλος ο φωτοκαταλύτης  $\text{PE5@Ag}_2\text{CO}_3$  επιτυγχάνει αναγωγή του υδατικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη σε ποσοστό 88%. Ενώ σε δεύτερο κύκλο αντίδρασης η απόδοση του είναι 40%. Πιθανόν η πτώση της απόδοσης του φωτοκαταλύτη  $\text{PE5@Ag}_2\text{CO}_3$  οφείλεται στον σχηματισμό μεταλλικού αργύρου.

#### 4. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας, δημιουργήθηκε μία σειρά από ερωτήματα και αναδείχθηκαν ορισμένες κατευθύνσεις που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για περαιτέρω έρευνα. Ενδεικτικά, αναφέρονται τα ακόλουθα:

- ❖ Μελέτη των ιδιοτήτων που προσδίδει η χρήση σωματιδίων διογκωμένου περλίτη ως υπόστρωμα σε διάφορα σύνθετα φωτοκαταλυτικά υλικά.
- ❖ Βελτιστοποίηση των συνθηκών έψησης κατά τη παρασκευή της νανοτιτανίας.
- ❖ Εξέταση της πιθανότητας εφαρμογής της μεθόδου κατά τη λειτουργία φυσικοχημικών μονάδων επεξεργασίας νερού και αποβλήτων.
- ❖ Εξέταση χρήσης των σύνθετων φωτοκαταλυτικών υλικών (PE@TiO<sub>2</sub>, PE@Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) για τη διάσπαση και άλλων ρύπων πέρα από τη 4-νιτροφαινόλη.

## Βιβλιογραφία

- [1] F. Franks, "The hydrologic cycle: turnover, distribution and utilisation of water .," *Handbook of Water Purification*, pp. 30-49, 1987.
- [2] Ε. Ρεμουντάκη, Σημειώσεις Μαθήματος: Τεχνολογία Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων, ΑΘΗΝΑ: Ε.Μ.Π..
- [3] A. Stelmaszewski, "Application of fluorescence in studies of marine petroleum pollutants," *Scientific Journal of Gdynia Maritime University*, pp. 74-83, 2012.
- [4] R. Sun, Y. Wang, Y. Ni and S. Kokot, "Spectrophotometric analysis of phenols, which involves a hemin-graphene hybrid nanoparticles with peroxidase-like activity," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 266, pp. 60-67, 2014.
- [5] R. F. Monasterio, F. Ariel and M. Silva, "Matrix solid-phase dispersion: A simple and fast," *Analytical Methods*, vol. 6, 2014.
- [6] V. Kavitha and K. Palanivelu, "Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 170, no. 1, pp. 83-95, 2005.
- [7] X. Li, Z. Lin, Q. Yuan, B. Sun, F. Chen, Z. Ma, T. Long, G. Li and M. Fu, "A highly effective and reusable platinum nanoblock based on graphene/ polyamino acid nanofilms for 4-nitrophenol degradation," *Applied Surface Science*, vol. 589, 2022.
- [8] M. M.Hernández, J. Carrera, M. E. S. Ojeda, M. Besson and C. Descorme, "Catalytic wet air oxidation of a high strength p-nitrophenol wastewater over Ru and Pt catalysts: Influence of the reaction conditions on biodegradability enhancement," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 124, pp. 141-150, 2012.
- [9] Y. Nakatsuji, Z. Salehi and Y. Kawase, "Mechanisms for removal of p-nitrophenol from aqueous solution using zero-valent iron," *Journal of Environmental Management*, vol. 152, pp. 183-191, 2015.
- [10] R. M. Liou, S. H. Chen, C. H. Huang, C. L. Lai, C. Y. Shih, J. S. Chang and M. Y. Hung, "Catalytic wet peroxide oxidation of p-nitrophenol by Fe (III) supported on resin," *Water Science & Technology*, vol. 62, no. 8, pp. 1879-1887, 2010.
- [11] B. Longli, C. Shuo, Q. Xie, L. Xitao and Z. Huimin, "Microwave assisted wet oxidation of p-nitrophenol," *Journal of Science in China Series E-Technological Sciences*, vol. 48, no. 2, pp. 220-232, 2005.

- [12] Y. Qiu, J. Zhou, J. Cai, W. Xu, Z. You and C. Yin, "Highly efficient microwave catalytic oxidation degradation of p-nitrophenol over microwave catalyst of pristine  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Chemical Engineering Journal*, vol. 306, pp. 667-675, 2016.
- [13] A. N. Ejhieh and S. Khorsandi, "Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol with ZnO supported nano-clinoptilolite zeolite," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, no. 3, pp. 937-946, 2014.
- [14] A. Kotronarou, G. Mills and M. R. Hoffmann, "Ultrasonic irradiation of p-nitrophenol in aqueous solution," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, no. 9, pp. 3630-3638, 1991.
- [15] I. Hua, R. H. Hochemer and M. R. Hoffmann, "Sonochemical degradation of p-nitrophenol in a parallel-plate near-field acoustical processor," *Environmental Science & Technology*, vol. 29, no. 11, pp. 2790-2796, 1995.
- [16] M. Sivakumar, P. A. Tatake and A. B. Pandit, "Kinetics of p-nitrophenol degradation: effect of reaction conditions and cavitation parameters for a multiple frequency system," *Chemical Engineering Journal*, vol. 85, no. 2-3, pp. 327-338, 2002.
- [17] X.-w. Xu, H.-x. Shi and D.-h. Wang, "Ozonation with ultrasonic enhancement of p-nitrophenol wastewater," *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, vol. 6, no. 5, pp. 319-323, 2005.
- [18] L. K. Weavers, F. H. Ling and M. R. Hoffmann, "Aromatic Compound Degradation in Water Using a Combination of Sonolysis and Ozonolysis," *Environmental Science & Technology*, vol. 32, no. 18, pp. 2727-2733, 1998.
- [19] E. I. García-López and L. Palmisano, "Chapter 1 - Fundamentals of photocatalysis: The role of the photocatalysts in heterogeneous photo-assisted reactions," in *Materials Science in Photocatalysis*, Palermo, Italy, Elsevier, 2021, pp. 3-9.
- [20] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends and U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley & Sons, 2007.
- [21] P. T. Anastas and M. M. Kirchhoff, "Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry," *Accounts of Chemical Research*, vol. 35, no. 9, pp. 686-694, 2002.
- [22] P. Anastas, M. M. Kirchhoff and T. C. Williamson, "Catalysis as a foundational pillar of green chemistry," *Applied Catalysis A: General*, vol. 221, no. 1-2, pp. 3-13, 2001.
- [23] J. Hagens, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, Weinheim: John Wiley & Sons, 2006.
- [24] Α. Λυκουργιώτης and Χ. Κορδούλης, ΚΑΤΑΛΥΣΗ, Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών Τμήμα Χημείας, 2010.
- [25] G. M. L. Palmisano, *Heterogeneous Photocatalysis Relationships with Heterogeneous*, Elsevier, 2019.

- [26] J.M.Thomas and W. Thomas, Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, John Wiley & Sons, 1996.
- [27] L. Palmisano, E. I. García-López and G. Marcia, "Inorganic materials acting as heterogeneous photocatalysts and catalysts in the same reactions," *Dalton Transactions*, vol. 45, no. 29, pp. 11596-11605, 2016.
- [28] N. Serpone and A. Emeline, "Suggested Terms and Definitions in Photocatalysis and Radiocatalysis," *International Journal of Photoenergy*, vol. 4, no. 3, pp. 91-131, 2002.
- [29] C. B. Mendive, D. Hansmann, T. Bredow and D. Bahnemann, "New Insights into the Mechanism of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Thermal Processes beyond the Electron–Hole Creation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 40, p. 19676–19685, 2011.
- [30] M. Samar and D. S. Saxena, "STUDY OF CHEMICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF PERLITE AND ITS APPLICATION IN INDIA," *International Journal of Science Technology and Management*, vol. 5, pp. 70-80, 2014.
- [31] J. L. D. Maxim, R. Niebo and E. E. McConnell, "Perlite toxicology and epidemiology--a review," *Inhalation Toxicology*, pp. 259-270, 2014.
- [32] J. H. Braun, A. Baidins and R. E. Marganski, "TiO<sub>2</sub> pigment technology: a review," *Progress in Organic Coatings*, vol. 20, pp. 105-138, 1992.
- [33] "Chemical Economics Handbook," I.H.S. Markit, 2018. [Online]. Available: <https://ihsmarkit.com/products/titanium-dioxide-chemical-economics-handbook.html>.
- [34] J. Winkler, Titanium Dioxide, Production, Properties and Effectives Usage, Vincentz Network, 2013.
- [35] M. J. Gázquez, J. P. Bolívar, R. G. Tenorio and F. Vaca, "A Review of the production cycle of titanium dioxide pigment," *Materials Science and Applications*, pp. 441-458, 2014.
- [36] G. Smestad, C. Bignozzi and R. Argazzi, "Testing of dye sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells I: Experimental photocurrent output and conversion efficiencies," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 32, no. 3, pp. 99-117, 1994.
- [37] A. Kay and M. Grätzel, "Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 32, no. 3, pp. 259-272, 1996.
- [38] A. Hagfeldt and M. Grätzel, "Molecular Photovoltaics," *Accounts of Chemical Research*, vol. 44, no. 1, pp. 296-277, 2000.
- [39] M. K. Nazeeruddin, F. D. Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, S. I. P. Liska, B. Takeru and M. G. ", "Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of

- Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers," *Journal of American Chemical Society*, vol. 127, pp. 269-277, 2005.
- [40] Y. Cao, Y. Bai, Q. Yu, Y. Cheng, S. Liu, D. Shi, F. Gao and P. Wang, "Dye-sensitized solar cells with a high absorptivity ruthenium sensitizer featuring a 2-(hexylthio)thiophene conjugated bipyridine.," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 6290-6297, 2009.
- [41] K. Ladislav, "Electrochemistry of titanium dioxide: Some aspects and highlights," *Chemical record*, vol. 12, pp. 131-142, 2012.
- [42] Z. Yang, D. Choi, S. Kerisit, K. M. Rosso, D. Wang, J. Zhang, G. Graff and J. Liu, "Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanites and titanium oxides: A review," *Journal of Power Sources*, vol. 192, no. 2, pp. 588-598, 2009.
- [43] N. Daneshvar, D. Salari and A. Khataee, "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 157, no. 1, pp. 11-116, 2003.
- [44] A. Henglein, "Small-Particle Research: Physicochemical Properties of Extremely Small Colloidal Metal and Semiconductor Particles," *Chemical Reviews*, vol. 89, no. 8, pp. 1861-1873, 1989.
- [45] D. Beydoun, R. Amal and G. Low, "Role of Nanoparticles in Photocatalysis," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 1, pp. 439-458, 1999.
- [46] Y. Hendrix, A. Lazaro, Q. Yu and J. Brouwers, "Titania-Silica Composites: A Review on the Photocatalytic Activity and Synthesis Methods," *World Journal of Nano Science and Engineering*, vol. 5, pp. 161-177, 2015.
- [47] A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk, "TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena," *Surface Science Reports*, vol. 63, no. 12, pp. 515-582, 2008.
- [48] M. Bellardita, S. Yurdakal and L. Palmisano, "4 - Synthesis and characterization of titanium dioxide and titanium dioxide-based materials," *Metal Oxides, Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) and Its Applications*, pp. 87-165, 2021.
- [49] F. Parrino, F. R. Pomilla, G. Camera-Roda, V. Loddo and L. Palmisano, "2 - Properties of titanium dioxide," in *Metal Oxides, Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) and Its Applications*, 2021, pp. 13-66.
- [50] R. Ciriminna, F. Parrino, C. D. Pasquale, L. Palmisano and M. Pagliaro, "Photocatalytic partial oxidation of limonene to 1,2 limonene oxide," *Chemical Communications*, vol. 54, 2018.
- [51] H. Tong, S. X. Ouyang, Y. P. Bi and M. O. ., J. H. Y. N. Umezawa, "Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges," *Advanced Material*, vol. 24, no. 2, p. 229, 2012.



- [52] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu and P. Schmuki, "A review of photocatalysis using self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes and other ordered oxide nanostructures," *Small*, vol. 8, no. 20, pp. 3073-103, 2012.
- [53] C. Yu, G. Li, S. Kumar, K. Yang and R. Jin, "Phase Transformation Synthesis of Novel Ag<sub>2</sub>O/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Heterostructures with High Visible Light Efficiency Pollutants," *Advanced Materials*, vol. 26, pp. 892-898, 2014.
- [54] C. Xu, Y. Liu, B. Huang, H. Li, X. Qin, X. Zhang and Y. Dai, "Preparation, characterization, and photocatalytic properties of silver carbonate," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 20, pp. 8732-8736, 2011.
- [55] X. Yang, H. Cui, Y. Li, J. Qin, R. Zhang and H. Tang, "Fabrication of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Graphene Composites with Highly Efficient and Stable Visible Light Photocatalytic Performance," *ACS Catalysis*, vol. 3, no. 3, pp. 363-369, 2013.
- [56] S. Sohrabnezhad and A. Sadeghi, "Matrix effect of montmorillonite and MCM-41 matrices on the antibacterial activity of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanoparticles," *Applied Clay Science*, Vols. 105-106, pp. 217-224, 2015.
- [57] P. Norby, R. Dinnebier and A. N. Fitch, "Decomposition of Silver Carbonate; the Crystal Structure of Two High-Temperature Modifications of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>," *Inorganic Chemistry*, vol. 41, pp. 3628-3637, 2002.
- [58] Σ. Μπογοσιάν, Α. Κατσαούνης and Δ. Σωτηροπούλου, Φασματοφωτομετρία Υπεριώδους-Ορατού, UV-Vis, Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών Τμήμα Χημικών Μηχανικών.
- [59] D. Boffito, C. Neagoe, G. Cerrato, C. Boffito, G. Chiarello, C. Bianchi, M. Rigamonti, A. Benamer and G. Patience, "Chapter 11 – Spectroscopy," in *Experimental Methods and Instrumentation for Chemical Engineers*, Elsevier, 2018, pp. 393-383.
- [60] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan and A. M. Asiri, "Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization," *Handbook of Materials Characterization*, pp. 113-146, 2019.
- [61] J. K. Goldstein and H. Yakowitz, Practical scanning electron microscopy: Electron and ion microprobe analysis, New York: Plenum Press, 1975.
- [62] G. McMahon, Analytical instrumentation: A guide to laboratory, portable and miniaturized instruments, Chichester: Wiley & Sons, 2007.
- [63] A. Alyamani and O. M. Lemine, "FE-SEM characterization of some nanomaterial," *Scanning electron microscopy*, 2012.
- [64] D. Bondeson, "Biopolymer-based nanocomposites: Processing and properties," *Department of engineering design and materials*, p. 114, 2007.

- [65] W. Zhou, R. P. Apkarian and D. J. Z. L. Wang, "Fundamentals of scanning electron microscopy," *Scanning microscopy for nanotechnology*, pp. 1-40, 2006.
- [66] Μ. Κουή and Θ. Λυμπεροπούλου, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ SCANNING ELECTRON MICROSCOPE WITH ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROMETER (SEM-EDAX), Αθήνα: ΕΜΠ.